

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1932-1933

N° 14

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
CACODYLATES
ALCALINO-TERREUX

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME SUPÉRIEUR

DE

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

présentée et soutenue le 14 avril 1933

PAR

René TIOLLAIS

Pharmacien de la Faculté de Paris
Licencié ès-sciences

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

RENNES

SOCIÉTÉ ANONYME DES IMPRIMERIES OBERTHUR

—
1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
CACODYLATES
ALCALINO-TERREUX

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME SUPÉRIEUR
DE
PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
présentée et soutenue en avril 1933

PAR
René TIOLLAIS
Pharmacien de la Faculté de Paris
Licencié ès-sciences

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

RENNES
SOCIÉTÉ ANONYME DES IMPRIMERIES OBERTHUR
—
1933

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, * * I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. *, * I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, *, * I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, * I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, * I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, * I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIÈRE, O. *, * I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, * I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, * I.	Chimie analytique.
GORIS, *, * I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *, * I.	Physique.
DAMIENS, *, * I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, * I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, * I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, * I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE * I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, * I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. *, * I.

Professeurs honoraires : MM. DÉLÉPINE, O. *, * I., et GUERBET, *, * I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, * I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, * I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, * I.	Minéralogie.
PICON, * I.	Chimie minérale.
BACH, * I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, * I.	MM. BACH, * I.
PICON, * I.	BEDEL, * I.
MASCRÉ, * I.	RÉGNIER, * I.
FLEURY, * I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, * I., *Agrégé*, chargé des T. P. de 1^{re} année. Chimie générale.
FLEURY, * I. et RÉGNIER, * I. : *Agrégés*,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, * I. Micrographie.
LEROUX, * I. Physique.
DEVAL, *, * I. Microbiologie.
DELABY, *, * I., PICON, * I. et MASCRÉ, * I. :
Agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, * I.



A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR P. LEBEAU

Professeur de Pharmacie Chimique
à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Officier de la Légion d'Honneur.

*Hommage respectueux et témoignage
de profonde reconnaissance.*

A MON MAÎTRE

MONSIEUR A. CONDUCHÉ

Professeur à la Faculté des Sciences
et à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie
de Rennes.

*En souvenir de mon respectueux attachement
à un excellent Maître.*

A MONSIEUR GASTON COURTOIS
Assistant de Pharmacie chimique
à la Faculté de Pharmacie de Paris.

*Sincères remerciements pour le dévouement
avec lequel il nous prodigua ses conseils.*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CACODYLATES ALCALINO-TERREUX

INTRODUCTION

L'emploi en thérapeutique des composés arsénicaux organiques a pris, depuis ces derniers temps, un développement considérable.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude de quelques-uns de ces dérivés.

Notre travail a pour but de préciser nos connaissances sur les cacodylates alcalino-terreux : les cacodylates de calcium, de strontium et de baryum.

Les deux premiers pourront être considérés comme des médicaments chimiques. Quant au cacodylate de baryum, il présente un grand intérêt au point de vue pharmacie chimique, pour la préparation de nombreux autres cacodylates, tels que ceux de la série magnésienne : magnésium, fer, manganèse, nickel, cobalt, par double décomposition à partir du sulfate correspondant.

Les recherches poursuivies sur ces cacodylates sont peu nombreuses et se limitent à quelques mémoires. Le cacodylate de calcium a été obtenu par SIBONI (1). Cet auteur indique seulement le mode de préparation et les caractères suivants :

« On le prépare en saturant l'acide cacodylique par un lait de chaux, il cristallise en aiguilles molles, soyeuses, blanches, très solubles dans l'eau. Contient 9 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd lorsqu'on le chauffe à 115°, il n'est pas encore entré dans la pratique médicale... »

Le cacodylate de baryum (1) a été également préparé par SIBONI, en saturant l'acide cacodylique par la baryte.

« Je triture au mortier », dit cet auteur, « 5 parties » d'acide cacodylique avec trois parties de baryte en » cristaux, et j'ajoute de l'eau de baryte jusqu'à réaction » alcaline sur papier à la phénolphtaléine.

» Je fais passer un courant de gaz carbonique jusqu'à » ce qu'on obtienne la disparition de cette dernière. » L'excès de baryte précipite à l'état de carbonate de » baryum. Je filtre et j'évapore au bain-marie jusqu'à » ce que j'obtienne une pellicule. Par refroidissement le » liquide se prend en masse cristalline, que je dessèche » à l'étuve à 115-120° et que je pulvérise.

» Obtenu par ce moyen, le cacodylate de baryum se » présente sous la forme d'une poudre blanche, cristal- » line, très soluble dans l'eau, presque insoluble dans » l'alcool absolu. Il est très déliquescent. On doit le » conserver en vase bien clos. Précisément, à cause de » sa grande déliquescence, il est difficile de l'obtenir en » cristaux contenant une proportion constante d'eau; » par suite, je préfère le préparer à l'état anhydre ».

Cette méthode de préparation a été critiquée par AMMONI (2) pour les raisons suivantes :

1° Il y a lieu de tenir compte de l'eau de cristallisation de l'hydrate de baryum et de l'acide cacodylique, car la baryte contenant 8 molécules d'eau de cristallisation, il y aura un grand excès d'acide cacodylique à neutraliser par l'eau de baryte. Cette opération exigera un grand volume d'eau qui sera ensuite très longue à évaporer.

2° On ne doit pas neutraliser l'excès d'hydrate de baryum par un courant de gaz carbonique pour deux motifs :

- a) Ce gaz peut décomposer le cacodylate formé;
- b) A l'état dissous, il peut donner une fausse appréciation de la neutralité de la solution.

3° La concentration de la solution au bain-marie est à rejeter, car il se forme au cours de l'évaporation des pellicules de carbonate de baryum insoluble, et le sel peut être en grande partie décomposé.

AMMONI préconise alors comme procédé de préparation du cacodylate de baryum le mode opératoire suivant :

« Je triture finement dans un mortier parties égales
» de baryte hydratée en cristaux et d'acide cacodylique
» en ajoutant peu à peu de l'eau de baryte jusqu'à légère
» réaction alcaline à la phénolphtaléine. Au bout de
» quelques heures de repos, je décante, je filtre le liquide
» s'il y a lieu et j'ajoute au filtrat un cristal d'acide caco-
» dylique pour ramener la solution neutre; j'évapore
» dans le vide à température douce, dans une capsule
» de porcelaine à fond plat. Je chauffe le résidu de
» l'évaporation pendant 3 heures au moins à 115-120°
» au sein d'une petite étuve bien fermée et en présence

« d'un mélange d'oxyde de potassium, d'oxyde et de
» chlorure de calcium fondu (pour absorber l'humidité
» qui se dégage au cours de la dessiccation du sel et
» l'anhydride carbonique contenu dans l'étuve), je laisse
» refroidir, toujours dans l'étuve, et je pulvérise rapide-
» ment la masse sèche. Je conserve la poudre (assez
» hygroscopique) dans des flacons de verre coloré par-
» faitement secs et fermés par un bouchon émeri et
» paraffiné ».

Comme on le voit, ni SIBONI, ni AMMONI, n'ont étudié les propriétés de ces cacodylates. Ils n'ont fait qu'indiquer sommairement leur préparation. Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de ces deux composés et d'en préciser les principales propriétés. Nous avons préparé, en outre, le cacodylate de strontium qui ne paraît pas avoir été signalé jusqu'ici et déterminé ses principaux caractères.

Au cours de cette étude, nous nous proposons de suivre le plan suivant :

- 1° Exposé des méthodes de dosage utilisées;
- 2° Etude des cacodylates alcalino-terreux (calcium, strontium, baryum) aux points de vue suivants :
 - a) Préparation.
 - b) Propriétés.....

{	Solubilité.
{	Déshydratation.
{	Décomposition par la chaleur.
- 3° Recherches cristallographiques sur les cacodylates alcalino-terreux;
- 4° Conclusions.

Nous ne voudrions pas publier le fruit de nos recherches sans rendre l'hommage qui leur est dû aux maîtres dont la bienveillante sollicitude et les conseils nous ont permis d'aborder et de poursuivre ces travaux.

Le sujet de cette thèse nous a été inspiré par M. le Professeur LEBEAU de la Faculté de Pharmacie de Paris, qui nous a fait le grand honneur d'en accepter la Présidence.

Nous tenons à lui en exprimer ici toute notre respectueuse gratitude, ainsi qu'à M. le Professeur FABRE et M. le Professeur agrégé BÉDEL qui ont bien voulu examiner notre travail.

Au cours de nos recherches, nous avons été guidés pas à pas par M. le Professeur CONDUCHÉ, de la Faculté des Sciences et de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Rennes, qu'il daigne accepter également l'humble hommage de notre reconnaissance.

Nous ne saurions trop remercier non plus nos dévoués maîtres de l'Ecole, M. le Professeur LENORMAND, qui a bien voulu mettre son laboratoire à notre disposition, et M. le Professeur LAURENT qui, au sortir du Lycée, nous dirigea vers la Pharmacie ; ni M. COURTOIS, Assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris, pour le dévouement avec lequel il nous prodigua ses conseils au cours de nos déplacements dans la capitale.

Enfin, nous ne voudrions pas oublier notre ami M. BERTHOIS, expert-géomètre à Rennes, qui nous a initié à la technique si délicate des déterminations cristallographiques et qui a bien voulu se charger de faire nos premières mesures, ni tous nos Maîtres de

l'Ecole de Médecine et de Pharmacie et de la Faculté
des Sciences de Rennes, pour les bonnes leçons que
nous avons reçues d'eux.

CHAPITRE PREMIER

Exposé des méthodes de dosage utilisées.

Au cours de notre travail, nous avons eu tout d'abord à examiner la valeur des procédés généralement employés pour la détermination analytique des ions calcium, strontium, baryum, lorsque la précipitation de ceux-ci s'effectue en présence d'acide cacodylique. Des essais préalables nous ont permis d'établir qu'il était possible d'opérer leur dosage exact, sans qu'il soit utile de détruire la partie organique de la molécule des cacodylates.

En outre, pour l'estimation de la teneur en arsenic des cacodylates et de certains résidus résultant de leur décomposition, nous avons dû faire un examen des diverses techniques préconisées, avant de fixer notre choix sur celles qui nous ont paru les plus intéressantes à retenir, dans le cas particulier qui nous intéresse.

Afin d'éviter des répétitions dans la suite de l'exposé de nos recherches, nous décrirons rapidement ci-après les méthodes que nous avons suivies pour les dosages du calcium, du strontium, du baryum, de l'arsenic total, de l'acide cacodylique et des arsénates.

I. — DOSAGE DU CALCIUM

Nous avons précipité le calcium contenu dans la prise d'essai à l'état d'oxalate, en milieu acétique.

L'oxalate de calcium formé, est lavé, jeté sur filtre, et calciné vers 1.000° au moufle pour le transformer en oxyde de calcium, soit P le poids de OCa trouvé. La quantité de calcium de la prise d'essai est donnée par la relation :

$$X = P \times 0,7146.$$

II. — DOSAGE DU BARYUM

Le baryum est précipité en solution légèrement chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum et pesé à cet état, soit P. La proportion de baryum renfermée dans la prise d'essai est la suivante :

$$X = P \times 0,5885.$$

III. — DOSAGE DU STRONTIUM

Le dosage du strontium s'effectue comme pour le baryum à l'état de sulfate, mais en présence d'alcool en raison de la légère solubilité du sulfate de strontium dans l'eau. Soit P le poids de sulfate dosé, la teneur en strontium dans la prise d'essai est fournie par la relation :

$$X = P \times 0,4770.$$

IV. — DOSAGE DE L'ARSENIC

Le mode de dosage que nous employons est celui que nous avons publié dans le *Bulletin de l'Association*

Française pour l'Avancement des Sciences au Congrès de Nancy, en juillet 1931 (3).

Les procédés habituellement utilisés recommandent une oxydation préalable pour la destruction de la matière organique, soit par le mélange carbonate de sodium et nitrate de potassium, soit par l'acide sulfurique et le permanganate de potassium (4) (5), soit par le mélange sulfo-nitrique (6) (7) (8) (9), soit par l'acide azotique et le permanganate de potassium (10), soit au moyen de l'acide sulfurique et du nitrate de potassium (11), soit enfin au moyen du persulfate de sodium (12) (13).

L'application de ces techniques généralement d'un emploi long et délicat n'est pas nécessaire dans le cas des cacodylates étudiés en raison de la facile minéralisation de l'arsenic.

La méthode de dosage que nous proposons repose en principe sur la transformation de l'arsenic organique en anhydride arsénieux, au moyen d'une réaction indiquée pour quelques cas comparables (14).

Dans un ballon de Kjeldhal, nous introduisons 0 gr. 50 de cacodylate avec 3 grammes d'oxalate neutre de potassium, 10 cm³ d'eau distillée et 10 cm³ d'acide sulfurique pur et concentré (vérifié exempt d'arsenic).

Nous chauffons à feu nu, sans mettre d'entonnoir sur le col du ballon, de façon à chasser l'eau et à concentrer la solution; puis, à l'apparition des premières fumées blanches, nous mettons un entonnoir comme dans la méthode classique de Kjeldhal.

Au bout d'une heure à deux heures, la destruction est terminée ce que nous voyons à la décoloration com-

plète de la liqueur, nous transvasons dans un ballon jaugé et complétons à 250 cm³.

Dans cette solution nous pouvons doser l'arsenic pondéralement ou volumétriquement :

Dosage pondéral : 50 cm³ de la liqueur sont neutralisés avec précaution par de l'ammoniaque, puis rendus légèrement acides par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; nous faisons passer ensuite un courant d'hydrogène sulfuré et tout l'arsenic est précipité à l'état de sulfure, ce dernier peut être lavé, séché et pesé ou transformé en pyroarséniate ammoniacomagnésien, suivant les méthodes ordinaires. Soit P le poids de pyroarséniate obtenu, la teneur en arsenic de la prise d'essai est donnée par la relation suivante :

$$X = P \times 0,4827.$$

Dosage volumétrique : 50 cm³ de la solution sont neutralisés par du bicarbonate de potassium en ayant soin d'ajouter un excès de ce composé. A cette liqueur, nous ajoutons 20 cm³ de solution N/10 d'iode et l'excès d'iode est titré par la solution correspondante d'hyposulfite de sodium.

Sachant que 1 cm³ de solution N/10 d'iode équivaut à 0,00375 d'arsenic, si N représente le nombre de cm³ d'hyposulfite de soude N/10 employés pour décolorer l'iode en excès, la quantité A d'arsenic, pour la prise d'essai, sera donnée par la formule suivante :

$$A = (20 - N) \times 0,00375.$$

Voici quelques résultats obtenus :

Acide cacodylique pur :

	Arsenic % trouvé :		Arsenic % calculé :
	1 ^o Dosage.	2 ^o Dosage.	
Pondéralement.....	54,72	54,42	54,3
Volumétriquement	54,24	54,66	
	54,41	54,34	
	54,28	54,07	

Les dosages pondéraux et volumétriques se correspondent exactement ainsi que nous l'avons constaté au cours d'un grand nombre de déterminations. En outre, pour montrer que cette méthode n'est pas entachée d'erreur par suite d'une perte en arsenic par volatilisation, nous sommes parti d'anhydride arsénieux, dont nous connaissons la teneur en arsenic et nous l'avons traité de la même façon. Nous avons obtenu des résultats correspondant exactement au titre de cet anhydride arsénieux.

Dans les cas envisagés, l'acide sulfurique bouillant et concentré détruit donc la molécule organique et l'arsenic passe intégralement à l'état d'anhydride arsénieux qui peut être dosé par les méthodes indiquées.

L'addition préalable d'oxalate neutre de potassium intervient pour accélérer la décomposition de la matière organique.

Au lieu d'avoir recours comme adjuvant à l'oxalate de potassium, nous avons aussi essayé le mercure. Dans ce cas, nous introduisons un métal qu'il est nécessaire d'éliminer, soit à l'état métallique, soit sous forme de chlorure mercurieux, avant d'effectuer la précipitation

de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. Les résultats trouvés sont sensiblement identiques à ceux obtenus dans le cas décrit précédemment.

En raison du fait que le mercure entraîne une manipulation supplémentaire, sans avantage par ailleurs, nous considérons qu'il y a intérêt à utiliser l'oxalate de potassium comme accélérateur de la destruction de la molécule cacodylique en milieu sulfurique.

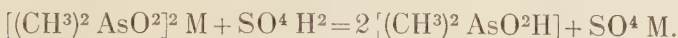
V. — DOSAGE DE L'ACIDE CACODYLIQUE

Il est également utile de doser directement l'acide cacodylique, en raison du fait que cette détermination permet un contrôle des résultats obtenus ci-dessus. La teneur en acide cacodylique des cacodylates étudiés peut être obtenue par le procédé préconisé par Imbert et Astruc (15) et adopté par la Pharmacopée française pour le cacodylate de soude.

L'acide cacodylique étant neutre à l'hélianthine, tandis qu'un acide fort comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique fait virer au rouge cet indicateur coloré, un procédé de dosage de cet acide peut être déduit de cette constatation : il suffit de déplacer de son sel l'acide cacodylique, un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique entraîne une coloration rose de la liqueur et indique la fin de la réaction.

Pour effectuer ce titrage nous préférons employer l'acide sulfurique $\frac{N}{5}$ au lieu de l'acide décimal, le virage du jaune au rose étant beaucoup plus net.

L'équation représentant la réaction étant la suivante :



Par le calcul nous aurons à volonté :

1° La proportion d'acide cacodylique ;

2° La teneur en arsenic contenu dans la prise d'essai.

Si n est le nombre de centimètres cubes d'acide employée et p la prise d'essai, la quantité d'acide cacodylique sera donnée par la formule :

$$X = \frac{276 \ n}{100 \ p},$$

De même, la proportion d'arsenic sera connue par la relation :

$$X = \frac{150 \ n}{100 \ p}$$

VI. — DOSAGE DES ARSÉNIATES

Les arsénates ont été dosés par la méthode de Rosenthaler, indiquée par Deniges (16).

Le résidu de la décomposition des cacodylates sous l'influence de la chaleur est constitué en partie par des arsénates. Il est dissous dans l'acide chlorhydrique pur exempt de chlore, jusqu'à ce que le milieu soit fortement acide.

Puis on ajoute un excès d'iodure de potassium et on laisse en contact 15 minutes. Il y a libération d'iode, ainsi que le met en évidence l'équation suivante :



il suffit alors de titrer l'iode libéré, par l'hyposulfite de

sodium décimal, pour en déduire la proportion correspondante d'anhydride arsénique et d'arséniate.

Si n est le nombre de cm^3 de liqueur d'hyposulfite versé, nous aurons :

Arséniate de calcium..... = $n \times 0,0099$.

Arséniate de strontium... = $n \times 0,0135$.

Arséniate de baryum..... = $n \times 0,0172$.

CHAPITRE II

I. — Cacodylate de calcium

A. — Préparation

Les matières premières utilisées sont d'une part l'acide cacodylique et d'autre part l'hydroxyde de calcium.

a) ESSAIS DE PURETÉ DES MATIÈRES PREMIÈRES.

Les deux composés livrés comme produits purs par une firme industrielle ont été soumis tout d'abord à des essais de pureté.

I. — *Acide cacodylique.*

L'acide cacodylique utilisé se présente en cristaux bien formés, incolores, inodores, extrêmement solubles dans l'eau. Son point de fusion déterminé au bloc de Maquenne est de 200°, sans décomposition. Cette constante physique est en accord avec celle admise pour l'acide cacodylique pur ⁽¹⁾.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été déterminé par combustion organique; celui de l'arsenic par

(1) BUNSEN, Ann. der chemie, tome 46, page 2, Année 1843.

le procédé décrit dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous :

	Trouvé. —	Calculé pour (CH ³) ₂ As O (OH).
C %	17,11	17,39
H %	5,85	5,09
As %	54,24	54,03

Nous avons, en outre, recherché dans une solution aqueuse de cet acide cacodylique par les procédés indiqués à la Pharmacopée française, la présence d'acide méthylarsinique et d'arsenic minéral. Ces essais ont été négatifs.

Il résulte de cet examen que l'acide cacodylique utilisé comme matière première peut être considéré comme pur et exempt d'eau.

II. — *Hydroxyde de calcium.*

L'hydroxyde de calcium employé a l'aspect d'une poudre fine parfaitement blanche ; il est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué en produisant une légère effervescence due à la présence dans le produit d'une proportion de carbonate de calcium voisine de 1 %. L'analyse de la solution a montré que le composé essayé était exempt de métaux étrangers. L'emploi d'un hydroxyde de calcium souillé de carbonate nécessite la mise en œuvre d'un léger excès de ce dernier par rapport au poids théoriquement nécessaire en raison du fait que le carbonate de calcium n'est pas décomposable par l'acide cacodylique ainsi que nous le verrons plus loin.

b) ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

Pour préparer le cacodylate de calcium, nous avons utilisé la méthode de Siboni en y apportant une légère modification.

A la suite d'une série d'essais préliminaires, nous avons constaté que la neutralisation de l'acide cacodylique en solution, par la base, conduisait à des résultats moins nets que l'opération inverse en raison des mélanges tampons qui se forment quand un acide faible est en présence de son sel. L'acidité, devenant de plus en plus faible, le virage traîne sans indiquer le point précis pour lequel la neutralisation est atteinte. En ajoutant, au contraire, l'acide dans la liqueur alcaline, de façon à rester en présence d'un excès de base forte jusqu'à la fin de l'opération, le virage de l'indicateur est beaucoup plus net. En outre, en employant ce mode opératoire, on ajoute à la liqueur un léger excès d'acide, et, de ce fait, le gaz carbonique de l'atmosphère entraîne beaucoup moins facilement une décomposition du sel en solution.

c) MODE DE PRÉPARATION.

Soixante grammes d'acide cacodylique sont mélangés au mortier avec dix-huit grammes d'hydroxyde de calcium (la quantité mise en œuvre est supérieure à celle théoriquement nécessaire qui serait de 16 gr. 09) et 200 cm³ d'eau distillée. Après quelques minutes d'agitation, la liqueur primitivement acide à la phénolphthaléine devient alcaline, la combinaison est alors terminée et la liqueur renferme en solution une faible proportion

de chaux. On filtre et le liquide limpide est neutralisé exactement par dosage à la touche au moyen d'une solution à 10 % d'acide cacodylique jusqu'à réaction neutre à la phtaléine du phénol. Cette solution dont le poids est de 275 grammes, est introduite dans un ballon de 750 cm³ environ et concentrée sous pression réduite, afin d'éviter toute carbonatation au cours de cette opération.

La distillation de l'eau sous vide est effectuée en chauffant au bain-marie, la température de la solution étant maintenue vers 45°. La concentration se poursuit régulièrement sans soubresauts et elle est poussée jusqu'à début de cristallisation. La liqueur pèse alors 140 grammes environ. Elle est abandonnée au refroidissement pendant lequel le sel se dépose ; après 24 heures, le magma cristallin est jeté sur Büchner. Le sel est essoré, puis séché convenablement sur papier filtre. Son poids est de 50 grammes.

Les eaux-mères isolées pèsent 90 grammes. Soumises à une concentration identique à celle décrite ci-dessus, elles peuvent donner naissance à une nouvelle quantité de cacodylate.

Le cacodylate de calcium ainsi préparé se présente sous forme de petits cristaux bien formés, enchevêtrés, incolores, facilement solubles dans l'eau en donnant à la température ordinaire une liqueur saturée, limpide.

La concentration lente de cette solution sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, conduit à la formation de cristaux très nets, isolés, se nourrissant au sein du liquide. Au bout d'une dizaine de jours, ceux-ci

présentent une grosseur et une régularité des faces telles que cela nous a incité à faire leur étude cristallo-graphique qui sera l'objet d'un chapitre ultérieur.

d) ANALYSE.

La composition du produit ainsi préparé a été établie en soumettant à l'analyse divers échantillons parfaitement essorés et séchés à l'air.

Nous avons successivement dosé : 1° l'arsenic total ; 2° l'acide cacodylique ; 3° le calcium, par les procédés décrits dans le chapitre précédent.

Les résultats obtenus sont donnés ci-après :

1° *Dosage de l'arsenic :*

Le dosage de l'arsenic a été effectué par la technique que nous avons préconisée et qui a été décrite antérieurement (page 16).

	I	II	Calculé pour : [(CH ³) ₂ AsO ²] ₂ Ca. 9 (OH ²).
Prise d'essai.....	0 gr. 2885	0 gr. 1985	
Arsenic trouvé.....	0 gr. 0916	0 gr. 0627	
Arsenic %	31,76	31,63	31,51

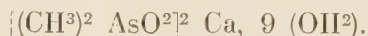
2° *Dosage de l'acide cacodylique :*

	I	II	Calculé pour : [(CH ³) ₂ AsO ²] ₂ Ca. 9 (OH ²).
Prise d'essai.....	0 gr. 2770	0 gr. 6835	
Acide cacodylique trouvé	0 gr. 1600	0 gr. 3946	
Acide cacodylique %	57,78	57,97	57,98

3° Dosage du calcium :

	I	II	Calculé pour : [(CH ³) ² AsO ²] ² Ca, 9 OH ² .
Prise d'essai.....	0 gr. 3600	0 gr. 8430	
Calcium trouvé.....	0 gr. 0301	0 gr. 0700	
Calcium %	8,36	8,31	8,40

Ces déterminations établissent nettement que le sel, cristallisant à la température ordinaire, est le cacodylate neutre à 9 molécules d'eau :



B. — Propriétés

I. — SOLUBILITÉ

Nous avons déterminé la solubilité du cacodylate de calcium tout d'abord dans l'eau, puis dans quelques dissolvants organiques.

a) Solubilité dans l'eau distillée.

L'eau utilisée au cours de ces essais est de l'eau distillée, bouillie, exempte de gaz carbonique. Pour établir la courbe de solubilité du cacodylate de calcium dans l'eau, la technique employée a été la suivante :

Pour les températures comprises entre 0° et 50°, une solution saturée du sel est faite dans un gros tube à essai, de telle façon qu'il y ait toujours un excès de produit non dissous au fond du récipient. Le tube est bouché et introduit dans une bouteille isolante d'un demi-litre de capacité environ. La bouteille est agitée

très souvent de façon à renouveler le contact du sel et du dissolvant. La température reste constante pendant un temps suffisamment long pour que l'équilibre correspondant à la saturation soit atteint. Ce moyen est surtout très pratique pour la détermination des solubilités au-dessous de 20°.

Pour les températures plus élevées que 50°, les tubes renfermant le mélange d'eau et de sel ne sont plus placés dans une bouteille isolante, mais maintenus dans un bain-marie à température constante pendant une durée convenable.

Dans les deux cas, lorsque nous supposons la saturation réalisée, nous laissons reposer et dans la liqueur claire, surnageante, nous faisons une prise d'essai. Nous notons alors la température de la solution elle-même, puis au moyen d'une pipette filtrante et surchauffée pour éviter toute cristallisation, nous prélevons une partie de la solution qui est introduite dans un petit vase à couvercle préalablement taré. Après refroidissement l'ensemble est pesé à nouveau, ce qui nous permet de connaître le poids de solution prélevée. Nous faisons alors passer, par lavages successifs, la prise d'essai dans un verre à pied et nous y dosons l'acide cacydlique combiné au moyen d'une solution d'acide sulfurique titré.

Les déterminations ont été effectuées entre 0° et 100° et les résultats sont exprimés pour 100 grammes de solution en grammes de sel à 9 molécules d'eau et aussi de sel anhydre et monohydraté, composés dont nous avons démontré l'existence, ainsi que nous le verrons dans la suite.

Nous résumons dans le tableau suivant (tableau I) les chiffres trouvés qui permettent de construire la courbe de solubilité :

TABLEAU I

Température	Sel anhydre	Sel monohydraté]	Sel à 9 (OH ²).
—	—	—	—
0°	32,42	34,27	49,14
4°5	33,35	35,26	50,55
9°	34,53	36,50	52,34
19°	37,27	39,40	56,46
24°	39,11	41,35	59,28
27°	40,43	42,74	61,28
32°5	42,62	45,06	64,60
34°75	43,70	46,20	66,24
42°	47,17	49,87	71,50
45°	49,73	52,21	75,09
48°	54,80	57,54	82,75
48°5	54,89	57,63	83,20
49°	55,31	58,08	83,51
52°5	55,35	58,11	83,57
57°	56,14	58,94	84,77
61°	56,83	59,67	85,85
63°5	57,10	59,95	86,22
64°	57,29	60,15	86,50
67°	56,75	59,58	85,69
75°	55,40	58,55	83,98
88°	55,20	58,36	83,67
98°	55,05	58,20	83,45

L'examen de ce tableau montre que la solubilité augmente rapidement avec la température jusqu'à 48°5, à partir d'où elle croît beaucoup plus lentement. Pour cette température de 48°5, on constate expérimentalement que le sel fond en partie dans son eau de cristallisation et nous n'avons plus dès lors la solution du cacodylate de calcium à 9 molécules d'eau, mais bien une solution saturée d'un sel moins hydraté que nous avons reconnu être le monohydrate. La solubilité de ce dernier continue à croître jusqu'à 64° où apparaît un nouveau point d'inflexion, puis à partir de cette température, ce sel cesse à son tour d'exister et on a la solution du sel anhydre dont la solubilité est sensiblement constante jusqu'à 100°.

De là, on peut déduire que la solubilité relative au cacodylate de calcium anhydre et au sel à 9 molécules d'eau est la suivante :

Température.	Sel anhydre.	Sel à 9 (OH ²).
0°	1 p. dans 2,12 d'eau.	1 p. dans 1,06 d'eau.
15°	1 p. dans 1,77 d'eau.	1 p. dans 0,84 d'eau.
48°5	1 p. dans 0,83 d'eau.	1 p. dans 0,21 d'eau.
64°	1 p. dans 0,77 d'eau.	1 p. dans 0,16 d'eau.
100°	1 p. dans 0,82 d'eau.	1 p. dans 0,20 d'eau.

Le diagramme représentant la solubilité du cacodylate de calcium (fig. I) présente deux points d'inflexion aux températures de 48°5 et de 64°, et comporte trois branches de courbe établissant l'existence de ce sel en solution aqueuse sous trois états différents que nous avons mis en évidence.

Sel à 9 (OH²), stable entre 0° et 48°5;

Sel à 1 (OH²), stable au-dessus de 48°5 jusqu'à 64°;

Sel anhydre, stable au-dessus de 64°.

b) Solubilité dans les dissolvants organiques à la température ordinaire.

Les dissolvants essayés ont été : l'éther anhydre, l'acétone anhydre, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et la benzine, l'alcool méthylique anhydre, l'alcool éthylique absolu, et enfin l'alcool éthylique à 95° ⁽¹⁾.

Des essais qualitatifs ont été tout d'abord effectués sur les liquides agités et maintenus en contact pendant plusieurs jours avec du cacodylate anhydre et du sel à 9 molécules d'eau. Pour cela une dizaine de centimètres cubes des solutions présumées ont été évaporés à l'air libre, puis au bain-marie dans de petits cristallisoirs tarés, afin de constater la présence ou non d'un résidu sec.

(1) Ces dissolvants ont été purifiés et distillés à point fixe. En outre, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique ont été rectifiés sur du calcium, et l'éther en présence de sodium.

Les points d'ébullition de ces différents liquides organiques ramenés à la pression de 760 m/m ont été les suivants :

	Points d'ébullition trouvés ramenés à la pres- sion de 760 m/m	Points d'ébullition généralement admis sous 760 m/m de Hg :
Ether	36°5	36°
Acétone	56°5	56°3
Chloroforme	61°5	61°
Tétrachlorure de carbone.	77°	76°7
Sulfure de carbone. . . .	47°	46°
Benzine	80°	80°
Alcool méthylique	66°	66°5
Alcool absolu.	78°5	78°3

SOLUBILITÉ DU CACODYLATE DE CALCIUM DANS L'EAU

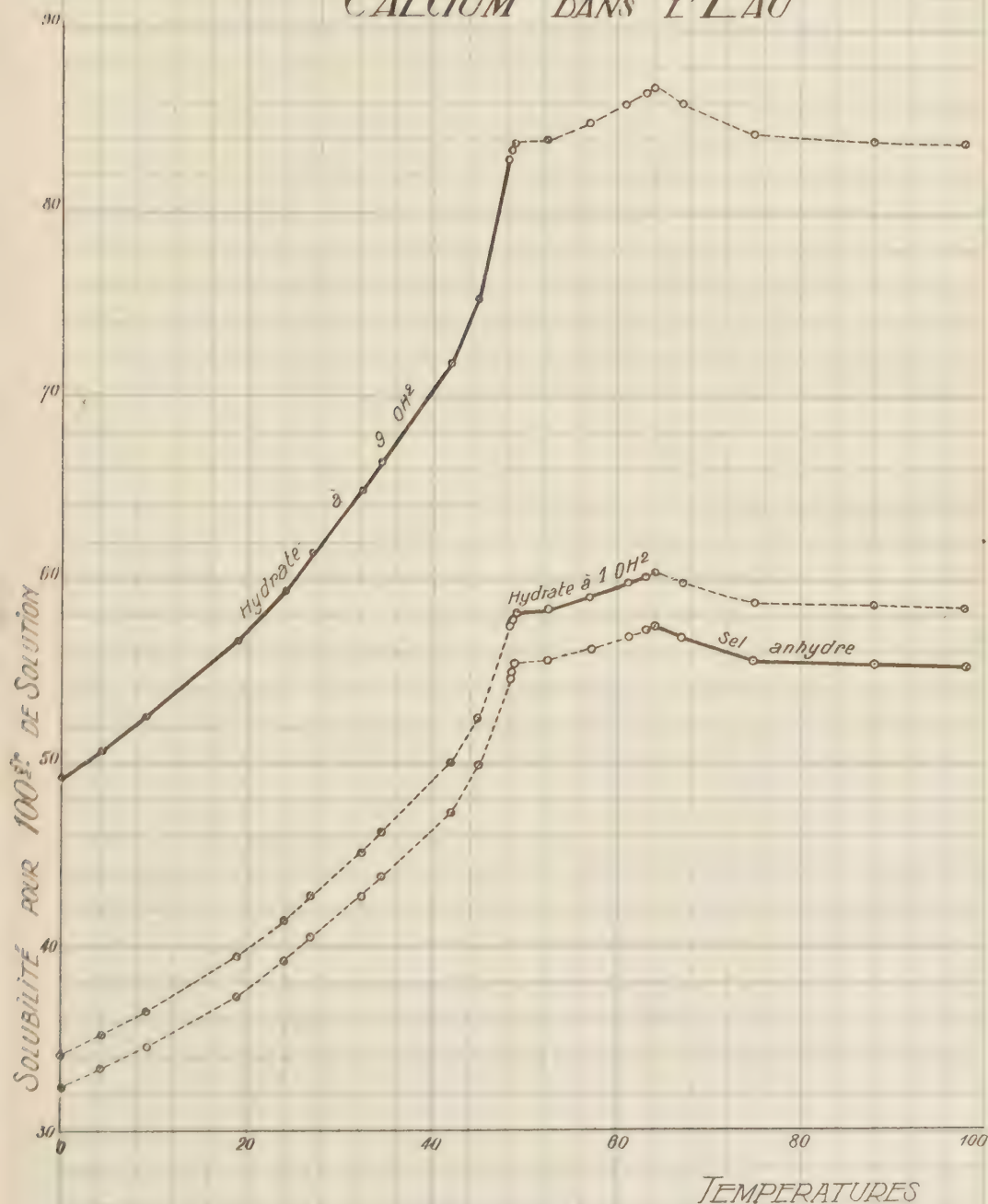


fig : 1

Nous avons constaté que les sels anhydre et hydraté étaient à peu près insolubles dans l'éther, l'acétone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et la benzine, à la température du laboratoire, mais, par contre, qu'ils se dissolvaient nettement dans les alcools éthylique et surtout méthylique.

La détermination de ces solubilités a été faite en suivant un mode opératoire identique, décrit plus haut à propos de la solubilité dans l'eau. Les chiffres trouvés pour l'un et l'autre sel dans le cas des dissolvants considérés ont été les suivants :

Dissolvants.	Température.	Solubilité % gr. de solution.	
		Sel anhydre.	Sel à 9 (OH ²).
Alcool méthylique.....	18°		69,13
	16°	39,95	
	20°		69,52
Alcool éthylique à 95°.	12°	5,01	7,40
	20°	10,33	16,60
Alcool absolu.....	12°	16,06	21,80

L'examen de ce tableau montre que le cacodylate de calcium est beaucoup plus soluble dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique. En outre, on constate que la solubilité dans l'alcool éthylique absolu est plus élevée que dans l'alcool à 95° et beaucoup plus faible que dans l'eau.

II. — ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE CACODYLATE DE CALCIUM CRISTALLISÉ

La courbe de solubilité établie plus haut possède deux points singuliers, fait en accord avec la présence en

solution du cacodylate de calcium sous trois formes que nous avons mises en évidence : sel à 9 molécules d'eau, sel à une molécule d'eau, sel anhydre.

En vue de préciser l'existence et les conditions de stabilité de ces différents sels, nous avons effectué l'étude systématique de la déshydratation du sel à 9 molécules d'eau dans les conditions suivantes :

A. — *Déshydratation à la température ordinaire :*

- a) Dans le vide phosphorique;
- b) Dans le vide sulfurique;
- c) A la pression ordinaire en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations.

B. — *Déshydratation sous l'influence d'une élévation de température.*

A. — *Déshydratation à la température ordinaire.*

- a) Déshydratation dans le vide phosphorique :

Dans cette expérience, ainsi d'ailleurs que dans toutes les suivantes, la température du laboratoire était voisine de $+20^{\circ}$.

Deux prises d'essais sont placées sous une cloche à vide en présence d'anhydride phosphorique. Celles-ci sont pesées à des intervalles de temps choisis.

Les pertes de poids trouvées et les variations de la composition sont indiquées ci-contre (tableau II) :

TABLEAU II
Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 5670		II = 0 gr. 5880			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
1 jour.	0,1645	0,1700	29,01	28,91	1,32 OH ²	1,35 OH ²
2 jours.	0,1725	0,1785	30,42	30,35	0,95 —	0,97 —
3 —	0,1840	0,1895	32,45	32,22	0,41 —	0,47 —
4 —	0,1915	0,1960	33,77	33,33	0,06 —	0,18 —
7 —	0,1985	0,2050	35,00	34,86	0,00 —	0,00 —
10 —	0,1985	0,2050	35,00	34,86	0,00 —	0,00 —
25 —	0,1985	0,2050	35,00	34,86	0,00 —	0,00 —

Le passage du sel à 9 (OH²) au sel anhydre doit s'effectuer théoriquement avec une perte de poids de 34,03 %. Dans le vide phosphorique, le sel à 9 (OH²) perd donc la totalité de son eau de cristallisation et donne naissance au sel anhydre.

Le dosage de l'acide cacodylique dans le sel ainsi déshydraté fournit les teneurs centésimales suivantes :

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Ca.
Prises d'essai.....	0 gr. 3565	0 gr. 3640	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 3146	0 gr. 3201	
Acide cacodylique %	88,24	87,96	87,90

b) Déshydratation dans le vide sulfurique :

La même expérience est recommencée en employant l'acide sulfurique concentré de titre 96 % au lieu d'an-

hydride phosphorique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant (tableau III) :

TABLEAU III

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 4765		II = 0 gr. 4910			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
1 jour.	0,1245	0,1280	26,12	26,06	2,09 OH ²	2,10 OH ²
2 jours.	0,1440	0,1495	30,22	30,44	1,00 —	0,94 —
3 —	0,1460	0,1529	30,64	31,13	0,89 —	0,76 —
5 —	0,1540	0,1590	32,31	32,38	0,45 —	0,43 —
8 —	0,1600	0,1650	33,57	33,60	0,12 —	0,11 —
15 —	0,1650	0,1690	34,62	34,41	0,00 —	0,00 —
25 —	0,1650	0,1690	34,62	34,41	0,00 —	0,00 —

L'examen de ce tableau montre que nous obtenons ici encore le sel anhydre. La perte de la dernière molécule d'eau dans ce cas est un peu moins rapide que dans le vide sur l'anhydride phosphorique.

Le sel anhydre ainsi préparé, abandonné à l'air, à la température ordinaire, fixe de l'eau rapidement dès le début puis, peu à peu, donne naissance, après une semaine environ d'exposition, au sel initial hydraté à 9 molécules d'eau.

c) Déshydratation à la pression ordinaire en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations :

Nous avons entrepris cette série d'expériences en vue de déterminer la concentration de l'acide sulfurique en

équilibre à la température ordinaire avec les différents hydrates du sel.

Dans chaque cas envisagé, deux prises d'essai sont placées dans des dessiccateurs contenant de l'acide sulfurique de concentration connue, puis sont pesées de temps à autre jusqu'à ce qu'on ait atteint l'équilibre, c'est-à-dire jusqu'à poids constant.

La vitesse et la limite de la déshydratation varient avec la concentration de l'acide. Nous donnons ci-après le résultat des observations faites au cours des expériences suivantes, poursuivies à la pression ordinaire, la température du laboratoire étant de + 20°.

Expérience I :

L'acide titre 96 % au début de l'essai. Les pertes de poids trouvées en fonction du temps sont indiquées ci-après (tableau IV) :

TABLEAU IV

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 7300		II = 0 gr. 5330			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
1 jour.	0,0625	0,0610	8,56	11,44	6,88 OH ²	6,02 OH ²
2 jours.	0,1560	0,1310	21,36	24,57	3,49 —	2,65 —
5 —	0,1920	0,1425	26,30	26,73	2,19 —	2,08 —
9 —	0,2210	0,1615	30,27	30,30	1,16 —	1,14 —
15 —	0,2255	0,1620	30,82	30,39	1,00 —	1,13 —
23 —	0,2255	0,1620	30,82	30,39	1,00 —	1,13 —
28 —	0,2255	0,1620	30,82	30,39	1,00 —	1,13 —

L'acide à la fin de l'essai titre 95,50 % SO_4H^2 , sa tension de vapeur à la température du laboratoire est inférieure à 0,1 mm. de Hg. Le sel mis en œuvre dans cette expérience renfermait 9,15 molécules d'eau, ainsi qu'une analyse préalable a permis de le constater. Il en résulte que sous l'acide sulfurique concentré à la pression ordinaire, la perte de poids observée correspond à celle conduisant théoriquement au sel monohydraté.

Ce fait est confirmé par le dosage de l'acide cacodylique qui a été effectué sur les deux échantillons ainsi obtenus.

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Ca, OH ² .
Prises d'essai.....	0 gr. 5000	0 gr. 3630	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 4112	0 gr. 3008	
Acide cacodylique %	82,24	82,88	83,13

Expérience II :

Titre initial de l'acide sulfurique : 71,87 % (tabl. V)

TABLEAU V
Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 3755		II = 0 gr. 4055			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
3 jours.	0,0950	0,1010	25,29	24,90	2,66 OH ²	2,76 OH ²
5 —	0,0985	0,1055	26,23	26,01	2,41 —	2,46 —
7 —	0,0990	0,1065	26,36	26,26	2,14 —	2,40 —
10 —	0,1025	0,1105	27,29	27,25	2,13 —	2,14 —
13 —	0,1070	0,1155	28,46	28,48	1,82 —	1,81 —
15 —	0,1095	0,1185	29,43	29,22	1,63 —	1,68 —
17 —	0,1130	0,1220	30,09	30,08	1,39 —	1,39 —
20 —	0,1160	0,1260	30,81	31,07	1,20 —	1,13 —
26 —	0,1175	0,1270	31,29	31,31	1,07 —	1,07 —
35 —	0,1175	0,1270	31,29	31,31	1,07 —	1,07 —

La déshydratation, au moyen de l'acide sulfurique à 71,87 % conduit comme dans le cas précédent, au sel monohydraté.

Au moment où l'équilibre est atteint, le titre de l'acide est de 71,50% en SO⁴H². Sa tension de vapeur est de 1 ^m/_m de Hg.

Expérience III :

Titre initial de l'acide sulfurique : 56,50 %.

Titre final de l'acide sulfurique : 56,11 %.

La tension de vapeur de cet acide est de 4 mm. 3 de mercure.

Dans ce cas, la perte d'eau s'effectue beaucoup plus lentement et l'équilibre n'est atteint qu'après 70 jours. A ce moment, le sel obtenu correspond encore au monohydrate.

Expérience IV :

Titre initial de l'acide sulfurique : 51,55 %.

Titre final de l'acide sulfurique : 50,75 %.

La tension de vapeur de cet acide est de 6 mm. 3 de mercure (tableau VI).

TABLEAU VI

Prises d'essai :

Temps	I = 1 gr. 3635		III = 1 gr. 2380			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
5 jours.	0,0750	0,0655	5,50	5,29	7,55	7,61
10 —	0,1125	0,1030	8,25	9,09	6,83	6,61
20 —	0,1645	0,1555	12,06	12,57	5,82	5,69
30 —	0,2455	0,2400	18,00	19,40	4,25	3,87
50 —	0,3060	0,3000	22,44	24,25	3,08	2,60
75 —	0,3545	0,3505	25,99	28,33	2,14	1,53
90 —	0,3985	0,3645	29,22	29,46	1,29	1,23
110 —	0,3985	0,3645	29,22	29,46	1,29	1,23

La déshydratation se produit avec une extrême lenteur et les échantillons cessent de varier de poids après 90 jours. La perte observée est de 29,46 %, correspon-

dant à l'élimination de 8 molécules d'eau. Le sel stable dans ces conditions est toujours le monohydrate.

Expérience V :

Cet essai a été fait en présence d'acide titrant 45,77 % en SO^4H^2 . Après 100 jours, le sel a perdu plus de 6 molécules d'eau et continue à se déshydrater très lentement en tendant vers le monohydrate. Nous avons interrompu l'expérience sans être parvenu à l'équilibre. La tension de vapeur de cet acide est d'environ 7 mm. 8 de mercure.

Expérience VI :

Titre initial de l'acide sulfurique : 42,79 %.

Titre final de l'acide sulfurique : 42,76 %.

Cet acide a une tension de vapeur de 9 mm. de mercure.

Les résultats trouvés dans cet essai sont donnés dans le tableau ci-contre (Tableau VII) :

TABLEAU VII

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 3615		II = 0 gr. 2875			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
5 jours.	0,0010	0,0000	0,27	0,00	8,93 OH^2	9 OH^2
12 —	0,0010	0,0000	0,27	0,00	—	—
28 —	0,0010	0,0000	0,27	0,00	—	—

L'examen de ce tableau montre que le poids des échantillons mis en œuvre ne varie pas sensiblement. La perte observée correspond à une petite quantité d'eau d'interposition mouillant encore les cristaux. L'hydrate à 9 molécules d'eau est donc stable dans ces conditions.

Expérience VII :

Titre initial de l'acide sulfurique : 29,94 %.

Titre final de l'acide sulfurique : 29,86 %.

Cet acide a une tension de vapeur de 13 mm. de Hg.

Les observations faites dans ce cas sont consignées ci-dessous (Tableau VIII) :

TABLEAU VIII

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 3745		II = 0 gr. 3105			
	Perte de poids observé		Perte %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
5 jours.	0,0000	0,0005	0,00	0,16	9,00 OH ²	8,96 OH ²
28 —	0,0000	0,0005	0,00	0,16	9,00 —	8,96 —

Les résultats obtenus ici sont absolument identiques à ceux de l'essai précédent. Le sel à 9 molécules d'eau reste inchangé.

Expérience VIII :

Titre initial de l'acide sulfurique : 21,15 %.

Titre final de l'acide sulfurique : 21,74 %.

La tension de vapeur de cet acide est de 15 mm. de mercure à 20° (Tableau IX).

TABLEAU IX

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 4475		II = 0 gr. 3650			
	Augmentation de poids observée		Augmentation %		Variation de la composition	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
1 jour.	0,0010	0,0005	0,22	0,13	9,05 OH ¹	9,03 OH ²
2 —	0,0015	0,0010	0,33	0,27	9,08 —	9,07 —
3 —	0,0030	0,0020	0,67	0,54	9,17 —	9,14 —
7 —	0,0065	0,0065	1,45	1,78	9,58 —	9,47 —
11 —	0,0195	0,0205	4,35	5,61	10,15 —	10,48 —
15 —	0,0310	0,0310	6,70	8,49	10,77 —	11,24 —

L'expérience a été arrêtée au bout de 15 jours. Le sel continue à fixer de l'eau et commence à se liquéfier. Il n'y a donc pas d'hydrate renfermant plus de 9 molécules d'eau à la température ordinaire.

Le tableau suivant rassemble les principaux résultats obtenus dans les expériences décrites ci-dessus (Tabl. X).

TABLEAU X

Concentration en SO_4H^2		Nombre de jours	Tension de	Composition	Variation
Initiale	Finale	p ^r atteindre l'équilibre	vapeur m/m de mercure	finale du sel	de poids
96 %	95,50 %	15	< 0, m/m 1	1,00 OH^2	— 30,82
71,87 %	71,50 %	26	1 m/m	1,07 OH^2	— 31,29
56,50 %	56,11 %	70	4 m/m 3	1,05 OH^2	— 31,32
51,50 %	50,75 %	90	6 m/m 3	1,00 OH^2	— 30,85
45,77 %	Équilibre non atteint, le sel continue à se déshydrater après 100 j.		7 m/m 8		
42,76 %	42,79 %	5	9 m/m	9,00 OH^2	0,00
29,86 %	29,94 %	5	13 m/m	9,00 OH^2	0,00
21,15% ⁽¹⁾	21,74 %	> 15	15 m/m 5	11,24 OH^2	+ 8,49

L'examen de ce tableau montre entre quelles limites peuvent varier les tensions de vapeur d'eau des atmosphères dans lesquelles les deux hydrates du cacodylate de calcium sont stables à la température ordinaire. Le sel à 9 molécules d'eau reste tel dans des milieux dont la tension de vapeur d'eau est comprise entre 9 et 13 millimètres de mercure; de ce fait, selon la température et le degré hygrométrique de l'atmosphère, il sera légèrement efflorescent ou déliquescent, sans qu'on observe toutefois de grandes variations dans son état d'hydratation.

Placé dans un dessiccateur à acide sulfurique à 50 %, cet hydrate conduit au sel à une molécule d'eau qui

(1) Le sel commence à se liquéfier.

reste stable à la pression ordinaire même en présence d'acide sulfurique concentré. Le monohydrate maintenu dans le vide sulfurique ou phosphorique perd la totalité de l'eau qu'il renferme et on obtient le sel anhydre.

B. — *Déshydratation du cacodylate de calcium sous l'influence d'une élévation de température.*

Le but poursuivi dans ce groupe d'expériences consiste à établir la stabilité des deux hydrates du cacodylate de calcium et du sel anhydre lui-même, par l'intervention d'une élévation progressive de la température, la chauffe étant effectuée à l'étuve. Nous dirons dès maintenant que cette technique peut comporter une légère cause d'erreur, due à une faible carbonatation du sel lorsque le séjour de ce dernier à l'étuve est prolongé pendant plusieurs jours.

I. — *Déshydratation à 30° :*

Deux prises d'essai placées dans des cristallisoirs rodés et bouchant à l'émeri sont mises à l'étuve à 30° et pesées de temps en temps. On constate que le sel à 9 molécules d'eau se déshydrate très lentement dès cette température. Au cours de cet essai, on observe une carbonatation du sel qui s'accroît peu à peu et intervient pour ralentir la déshydratation en fonction du temps. L'expérience a été interrompue après huit jours de chauffe à 30°, sans qu'on soit parvenu à poids constant. La perte de poids observée a été 26,95 % et correspond au départ de plus de 7 molécules d'eau. Le produit final est incomplètement soluble dans l'eau, il

laisse un résidu insoluble de carbonate de calcium dont le poids correspond à environ 1 % de celui de la prise d'essai.

II. — Déshydratation à 40° :

Une expérience semblable est alors effectuée à la température de 40°.

Les teneurs correspondantes du sel en molécules d'eau sont rassemblées ci-après (Tableau XI) :

TABLEAU XI

Prises d'essai :

Temps	I = 1 gr. 7015		II — 2 gr. 0255			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
1 heure.	0,1785	0,1670	10,49	8,24	6,22 OH ^a	6,82 OH ^a
2 heures.	0,2800	0,2915	16,45	14,39	4,65 —	5,19 —
3 —	0,3395	0,3545	19,95	17,50	3,72 —	4,37 —
5 —	0,4900	0,5585	28,79	27,57	1,38 —	1,71 —
8 —	0,4930	0,5740	28,97	28,33	1,34 —	1,50 —
11 —	0,4940	0,5845	29,03	28,85	1,32 —	1,37 —
14 —	0,4950	0,5865	29,09	28,95	1,30 —	1,34 —
30 —	0,4990	0,5975	29,32	29,49	1,24 —	1,20 —
38 —	0,5050	0,6010	29,67	29,67	1,15 —	1,15 —
56 —	0,5080	0,6075	29,85	29,99	1,10 —	1,07 —
70 —	0,5080	0,6075	29,85	29,99	1,10 —	1,07 —

Après 56 heures de séjour à l'étuve à 40°, le cacodylate de calcium a perdu 8 molécules d'eau, dont 7 en 4 heures environ. Le résidu final correspond à la formule du sel monohydraté, fait qui a été vérifié par un dosage d'arsenic sur ce produit :

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Ca, OH ² .
Prises d'essai.....	0 gr. 1125	0 gr. 1670	
Arsenic trouvé.....	0 gr. 0511	0 gr. 0750	
Arsenic %	45,49	44,81	45,18

Abandonné à l'air, ce monohydrate reprend son eau de cristallisation pour donner naissance, à nouveau, au sel à 9 molécules d'eau.

III. — Déshydratation à 50° :

Les deux prises d'essai du sel portées à l'étuve à 50° commencent à fondre partiellement et rapidement dans l'eau de cristallisation du produit. L'opération est poursuivie, ainsi qu'il est dit plus haut.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant (Tableau XII) :

TABLEAU XII

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 2690		II = 0 gr. 5480			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
2 heures.	0,0730	0,0900	27,13	16,42	1,82 OH ²	4,65 OH ²
5 —	0,0790	0,1590	29,36	29,03	1,23 —	1,32 —
10 —	0,0800	0,1650	29,74	30,10	1,13 —	1,04 —
22 —	0,0800	0,1650	29,74	30,10	1,13 —	1,04 —
34 —	0,0800	0,1650	29,74	30,10	1,13 —	1,04 —
46 —	0,0800	0,1650	29,74	30,10	1,13 —	1,04 —
58 —	0,0800	0,1650	29,74	30,10	1,13 —	1,04 —
70 —	0,0800	0,1650	29,74	30,10	1,13 —	1,04 —

L'examen de ce tableau permet de constater que la déshydratation est plus rapide qu'à 40°. L'équilibre est atteint après 10 heures de chauffe et le sel formé est le monohydrate, comme dans le cas précédent.

IV. — Déshydratation à 60° :

Deux nouvelles prises d'essai sont placées à l'étuve à 60°. On observe, comme dans l'expérience à 50°, une fusion partielle du sel dans son eau de cristallisation,

accompagnée de déshydratation ultérieure. Les déterminations faites au cours de cette expérience sont rassemblées ci-après (Tableau XIII) :

TABLEAU XIII

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 3025		II = 0 gr. 2135			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
2 heures.	0,0890	0,0640	29,45	29,97	1,21 OH ²	1,08 OH ²
4 —	0,0900	0,0645	29,75	30,21	1,13 —	1,01 —
18 —	0,0900	0,0645	29,75	30,21	1,13 —	1,01 —

Le sel à 9 molécules d'eau donne, après 4 heures de séjour à 60°, le monohydrate qui reste stable à cette température.

V. — Déshydratation à 70° :

Les échantillons ainsi chauffés à poids constant à l'étuve à 60° sont portés à 70°. Le sel achève alors de se déshydrater, et on obtient le sel anhydre, ainsi que le montrent les déterminations suivantes (Tableau XIV) :

TABLEAU XIV

Temps	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
2 heures.	0,1045	0,0705	34,54	33,02	0,04 OH ²	0,44 OH ²
5 —	0,1055	0,0720	34,87	33,72	0,00 —	0,25 —
7 —	0,1055	0,0740	34,87	34,66	0,00 —	0,00 —
12 —	0,1055	0,0740	34,87	34,66	0,00 —	0,00 —

Le composé ainsi obtenu traité par l'eau ne donne pas une solution absolument limpide, le sel s'étant carbonaté très légèrement au cours de la chauffe. Sa composition, calculée d'après sa teneur en acide cacodylique, correspond à celle du cacodylate anhydre.

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Ca.
Prises d'essai.....	0 gr. 1935	0 gr. 1365	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 1683	0 gr. 1199	
Acide cacodylique %	87,00	87,89	87,90

VI. — Déshydratation à 100° :

A 100°, la déshydratation est totale après 4 heures de chauffe à cette température, le sel obtenu est le cacodylate anhydre.

Il résulte de ces expériences que le sel à 9 molécules d'eau commence à se déshydrater très lentement sous l'influence de la chaleur dès la température de 30°. A

partir de 40°, il perd 8 molécules d'eau et le sel monohydraté ainsi obtenu est stable jusqu'à 60°.

Au-dessus de 70°, la déshydratation est totale et on a le sel anhydre.

Lorsque la chauffe est effectuée à l'étuve, le sel renferme souvent une faible quantité de carbonate de calcium due à l'action du gaz carbonique contenu dans l'atmosphère, sur le cacodylate de calcium. Si l'opération est faite en introduisant le produit placé dans une nacelle, dans un tube, chauffé à la température choisie dans un bain d'eau et traversé par un courant d'air sec exempt de gaz carbonique, la déshydratation se produit dans des conditions analogues à celles décrites ci-dessus, mais ici le cacodylate n'est plus souillé de carbonate.

III. — DÉCOMPOSITION DU SEL SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR

Il a été établi ci-dessus que le cacodylate hydraté maintenu à 100° perd rapidement son eau de cristallisation sans décomposition sensible. Lorsque le séjour à l'étuve est très prolongé, il subit une carbonatation d'autant plus marquée que le temps d'exposition a été plus long.

Un échantillon de sel porté pendant 50 heures à 100° n'est plus entièrement soluble dans l'eau, il renferme de l'acide cacodylique et une proportion de 1,50 % de carbonate de calcium. Sur la solution aqueuse légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique, la recherche de

l'arsenic minéral, par action de l'acide sulfhydrique a été effectuée; elle a été négative.

Un essai identique effectué à 200° a conduit à des résultats comparables.

En vue de déterminer à partir de quelle température le sel commence à se décomposer, une petite quantité du produit a été placée sur un bloc de Maquenne, et la température de celui-ci a été élevée très lentement. Jusqu'à 240° il ne se produit aucune décomposition, mais vers 250° on commence à percevoir une légère odeur de cacodyle, celle-ci s'intensifie par élévation de la température vers 300°, en même temps que le produit prend une teinte gris noir.

Si on effectue une chauffe prolongée pendant plusieurs heures en plaçant 0 gr. 50 environ de sel anhydre dans un tube de verre fermé à une extrémité, d'une longueur de 30 cm. et d'un diamètre suffisamment petit (7 à 8 mm.) pour être introduit dans le trou cylindrique du bloc Maquenne, à côté du réservoir du thermomètre, on est conduit à des constatations identiques. L'odeur de cacodyle est perçue à l'extrémité ouverte du tube vers 250°; la température étant progressivement élevée cette odeur augmente, des gouttelettes huileuses, présentant une odeur désagréable de cacodyle, se condensent dans les parties froides du tube et des gaz inflammables se dégagent en brûlant avec une flamme verdâtre. Vers 300°, on voit se déposer dans le tube à la sortie de la partie chauffée, un anneau noir d'arsenic.

Le résidu restant dans le tube est coloré en noir, il est alcalin au tournesol. Il est insoluble dans l'eau mais

se dissout pour la plus grande partie dans l'acide chlorhydrique dilué en dégageant du gaz carbonique et en laissant un dépôt noir. La solution aqueuse filtrée renferme de l'acide arsénique et du calcium. Le résidu noir insoluble se dissout en presque totalité dans l'acide azotique en donnant de l'acide arsénique. Le produit noir resté inattaqué après cette action est exempt d'arsenic, il est combustible, destructible par les mélanges oxydants et constitué vraisemblablement par du charbon.

Il résulte de cet essai rapide que le cacodylate de calcium commence à se décomposer vers 250°, décomposition qui s'intensifie vers 300° avec production d'une part, de petite quantité de gaz combustibles et, de vapeurs d'un liquide à odeur de cacodyle et, d'autre part, d'un résidu important constitué par de l'arsenic métalloïdique, de l'arséniate et du carbonate de calcium.

Un examen plus approfondi du processus de décomposition du cacodylate de calcium aurait nécessité de faire cette opération dans le vide avec un dispositif permettant de recueillir tous les produits de la réaction (gaz, liquides) sans avoir à craindre une altération due à l'action de l'air. Il nous a été impossible de poursuivre cette étude, ne disposant pas dans notre laboratoire de l'appareillage nécessaire.

Si la décomposition est effectuée par calcination directe dans un creuset à l'air, le produit répand une odeur de cacodyle, s'enflamme, noircit, et dégage d'abondantes fumées d'odeur alliagée. Finalement, il reste un résidu blanc qui, calciné au moufle à poids

constant vers 750° (2 heures environ) est constitué par un mélange d'oxyde et d'arséniate de calcium.

Une telle décomposition a donné les résultats suivants:
Poids du sel initial = 0 gr. 8660, corresp^t à 0 gr. 2728 As.
Poids du résidu = 0 gr. 2330.

Composition du résidu :

$(\text{AsO}_4)^2 \text{Ca}^3 = 0 \text{ gr. } 0455$ correspondant à 0 gr. 0171 As.

O Ca = 0 gr. 7850.

$\text{CO}^3 \text{Ca} = \text{Traces.}$

Rapport $\frac{\text{As minéralisé}}{\text{As total}} = 6,20 \%$.

Cette détermination établit que, par calcination à l'air, une faible proportion seulement de l'arsenic initial est fixée dans le résidu à l'état d'arséniate de calcium; la presque totalité se volatilisant à l'état de dérivés cacodyliques et d'anhydride arsénieux.

A la fin de ce chapitre, nous rassemblerons quelques constatations faites au cours de cette étude et portant sur la stabilité du sel et de ses solutions à la température ordinaire.

Le cacodylate de calcium à 9 molécules d'eau est stable, lorsqu'il est placé dans un flacon clos, dans les conditions normales de conservation. Exposé à l'air, il ne se carbonate qu'avec une extrême lenteur. Par contre, ses solutions, surtout lorsqu'elles sont saturées, s'altèrent plus rapidement. Cette décomposition, due à la présence de gaz carbonique dans l'atmosphère, devient très importante sous l'influence d'un courant de

ce gaz qui déplace l'acide cacodylique de sa combinaison avec formation d'un abondant précipité blanc de carbonate de calcium. Ce fait démontre la nécessité d'effectuer, le plus possible à l'abri de l'air, la préparation et la manipulation du cacodylate de calcium.

A titre documentaire, nous signalerons l'action de l'acide sulfhydrique sur le cacodylate de calcium en solution. On constate une fixation de ce gaz à l'état de combinaison. En évaporant dans le vide la solution obtenue, il y a cristallisation d'un composé blanc présentant une odeur désagréable. Ce produit, dont nous nous réservons de poursuivre ultérieurement l'étude, renferme dans sa molécule de l'arsenic, du soufre et du calcium. Il est vraisemblablement constitué par un thiocacodylate de calcium.

En résumé, au cours de cette étude, nous avons : 1° précisé les conditions de préparation du cacodylate de calcium ; 2° établi que ce composé pouvait exister sous plusieurs états définis : le sel à 9 molécules d'eau, celui à une molécule d'eau et le sel anhydre ; 3° fixé les conditions d'existence de chacun d'eux, tant en solution aqueuse qu'à l'état solide ; 4° étudié sommairement la décomposition du sel sous l'influence de la chaleur.

II. — Cacodylate de Strontium.

A. — Préparation.

Pour préparer le cacodylate de strontium, les matières premières utilisées ont été l'acide cacodylique et l'hydroxyde de strontium hydraté.

L'acide cacodylique utilisé est le même que celui ayant servi à la préparation du cacodylate de calcium et nous avons donné à ce moment (p. 23) ses caractères de pureté.

Quant à l'hydroxyde de strontium employé, il se présente en gros cristaux blancs ne renfermant pas de métaux étrangers et répondant à la formule $(\text{OH})^2 \text{Sr}$, 8 (OH^2) . Il est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique avec une très légère effervescence due à la présence de traces de carbonate.

a) ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

Une série d'essais préliminaires nous a permis de constater, comme dans le cas de la préparation du cacodylate de calcium, que la neutralisation doit être faite en ajoutant l'acide dans la liqueur alcaline, pour des

raisons identiques à celles indiquées précédemment (p. 25).

b) MODE DE PRÉPARATION.

Soixante grammes d'acide cacodylique sont triturés au mortier avec soixante grammes d'hydroxyde de strontium hydraté, soit un léger excès (la quantité nécessaire étant théoriquement de 57 gr. 72), et 100 cm³ d'eau distillée.

Après une heure, la liqueur primitivement acide devient alcaline. La totalité de l'acide cacodylique est alors entrée en combinaison et la liqueur renferme un faible excès de strontiane.

On filtre et le liquide limpide est neutralisé exactement par dosage à la touche au moyen d'une solution à 10 % d'acide cacodylique, jusqu'à réaction neutre à la phtaléine du phénol. La solution pèse 225 grammes; elle est introduite dans un ballon de 750 cm³ environ et concentrée sous pression réduite afin d'éviter toute carbonatation au cours de l'opération.

La distillation de l'eau sous vide est effectuée en chauffant au bain-marie, la température de la solution étant maintenue aux environs de 45°. La concentration est poussée jusqu'à commencement de cristallisation. La liqueur pèse alors 145 grammes environ. Elle est abandonnée au refroidissement. Après 24 heures de repos, un magma cristallin est formé. Celui-ci est jeté sur un Büchner, essoré, puis séché d'abord sur papier filtre, et, finalement, sur plaque poreuse pour parfaire la dessiccation. Son poids est 69 grammes.

Les eaux-mères pèsent 90 grammes; celles-ci, soumises à une concentration semblable à celle décrite ci-dessus (p. 57), peuvent donner naissance à une nouvelle quantité de cacodylate.

Le cacodylate de strontium, ainsi préparé, se présente en lamelles hexagonales, nettement cristallisées, qu'il y a lieu de dessécher avec précaution, car le cacodylate fond dans son eau de cristallisation à une température assez voisine de la température ordinaire, ainsi que nous le verrons plus loin.

Au lieu d'effectuer la concentration de la solution par le procédé indiqué ci-dessus, on peut laisser celle-ci se poursuivre spontanément à la température ordinaire, sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, les cristaux se forment lentement et on obtient ainsi des échantillons qui ont grossi au sein de la solution et qui atteignent jusqu'à 1 centimètre de diamètre; ces cristaux ont des faces très nettes, ce qui a permis de faire leur étude cristallographique.

c) ANALYSE.

La composition du sel, ainsi préparé, a été établie en analysant des cristaux parfaitement séchés à l'air. Nous y avons successivement dosé : l'arsenic total, l'acide cacodylique et le strontium, par les procédés déjà indiqués.

Les résultats ainsi obtenus sont les suivants :

1° *Dosage de l'arsenic :*

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Sr, 13 (OH ²).
Prises d'essai.....	0 gr. 5840	0 gr. 7065	
Arsenic trouvé.....	0 gr. 1451	0 gr. 1762	
Arsenic %	24,85	24,95	25,18

2° *Dosage de l'acide cacodylique :*

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Sr, 13 (OH ²).
Prises d'essai.....	0 gr. 6730	1 gr. 0030	
Acide cacodylique trouvé	0 gr. 3160	0 gr. 4608	
Acide cacodylique %	46,00	45,95	46,35

3° *Dosage du strontium :*

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Sr, 13 (OH ²).
Prises d'essai.....	0 gr. 6515	1 gr. 1660	
Strontium trouvé....	0 gr. 0947	0 gr. 1695	
Strontium %	14,54	14,53	14,69

Ces déterminations montrent que le cacodylate de strontium, cristallisant à la température ordinaire, est le cacodylate neutre à 13 molécules d'eau.



B. — Propriétés.

I. — SOLUBILITÉ

La solubilité du cacodylate de strontium a été déterminée dans l'eau distillée et dans quelques dissolvants organiques.

a) *Solubilité dans l'eau distillée.*

L'eau distillée employée pour ces essais est bouillie et exempte de gaz carbonique. Pour établir la courbe de solubilité du cacodylate de strontium, nous avons suivi la même technique que celle décrite pour le cacodylate de calcium (p. 28). Dans ce cas, le dosage de l'acide cacodylique du sel, au lieu d'être effectué au moyen de l'acide sulfurique, est réalisé à l'aide de l'acide chlorhydrique titré, pour éviter la précipitation du sulfate de strontium, qui pourrait intervenir en donnant une fausse appréciation du virage indicateur de la fin de la réaction.

Les déterminations ont été effectuées de 0° à 100°. Les résultats sont exprimés pour 100 grammes de solution en grammes de sel à 13 molécules d'eau, de sel trihydraté, monohydraté et anhydre, dont nous verrons l'existence plus loin. Le tableau suivant rassemble les chiffres obtenus nous permettant de construire la courbe de solubilité (Tableau XV) :

TABLEAU XV

Température	Sel anhydre	Sel à 1 (OH ²)	Sel à 3 (OH ²)	Sel à 13 (OH ²)
0°	44,11	46,31	50,72	72,78
8°5	46,71	49,04	53,71	77,07
17°	50,34	52,85	57,89	83,06
19°	52,60	55,23	60,49	86,79
22°5	54,90	57,64	63,13	90,58
27°	60,70	63,73	69,80	100
31°	62,01	64,98	71,06	
35°	62,92	66,06	72,35	
40°5	65,05	68,30	74,80	
45°	66,25	69,43	75,92	
50°	67,52	70,89	77,64	
52°	67,94	71,33	78,13	
57°	68,42	71,70	78,40	
60°	69,01	72,37	79,08	
62°	69,25	72,57	79,36	
67°	69,50	72,83	79,64	
72°5	69,97	73,32	80,18	
79°	70,75	74,14	81,07	
83°	71,50	75,07	82,22	
89°	72,50	75,98	83,08	
94°	73,14	76,65	83,81	
99°	74,34	78,24	85,69	

L'examen de ce tableau montre que la solubilité croît rapidement avec la température jusqu'à 27°, point pour lequel le cacodylate de strontium à 13 molécules d'eau fond totalement dans son eau de cristallisation. A partir de cette température, la solubilité continue à augmenter, mais plus lentement : elle correspond à celle d'un hydrate contenant moins d'eau, le sel trihydraté.

Ce dernier subsiste en solution jusqu'à 52°. Au-dessus, le sel stable est le monohydrate et la solubilité croît très peu avec la température jusqu'à 100°.

De ces chiffres, on peut déduire, que les solubilités relatives au cacodylate de strontium anhydre et au sel à 13 molécules d'eau sont les suivantes :

Température.	Sel anhydre.	Sel à 13 (OH ²).
—	—	—
0°	1 p. dans 1,27 d'eau.	1 p. dans 0,38 d'eau.
15°	1 p. dans 1 d'eau.	1 p. dans 0,22 d'eau.
27°	1 p. dans 0,65 d'eau.	1 p. dans 0 d'eau.
52°	1 p. dans 0,48 d'eau.	
100°	1 p. dans 0,35 d'eau.	

Le diagramme de la solubilité du cacodylate de strontium (Fig. 2) présente deux points d'inflexion correspondant aux températures de 27° et de 52°, il comporte trois branches de courbes, fait établissant que le cacodylate de strontium, en solution aqueuse, peut exister entre 0° et 100° sous trois états d'hydratation différents que nous avons pu caractériser.

Sel à 13 (OH²), stable entre 0° et 27°;

Sel à 3 (OH²), stable entre 27° et 52°;

Sel à 1 (OH²), stable entre 52° et 100°.

SOLUBILITÉ DU CACODYLATE DE STRONTIUM DANS L'EAU

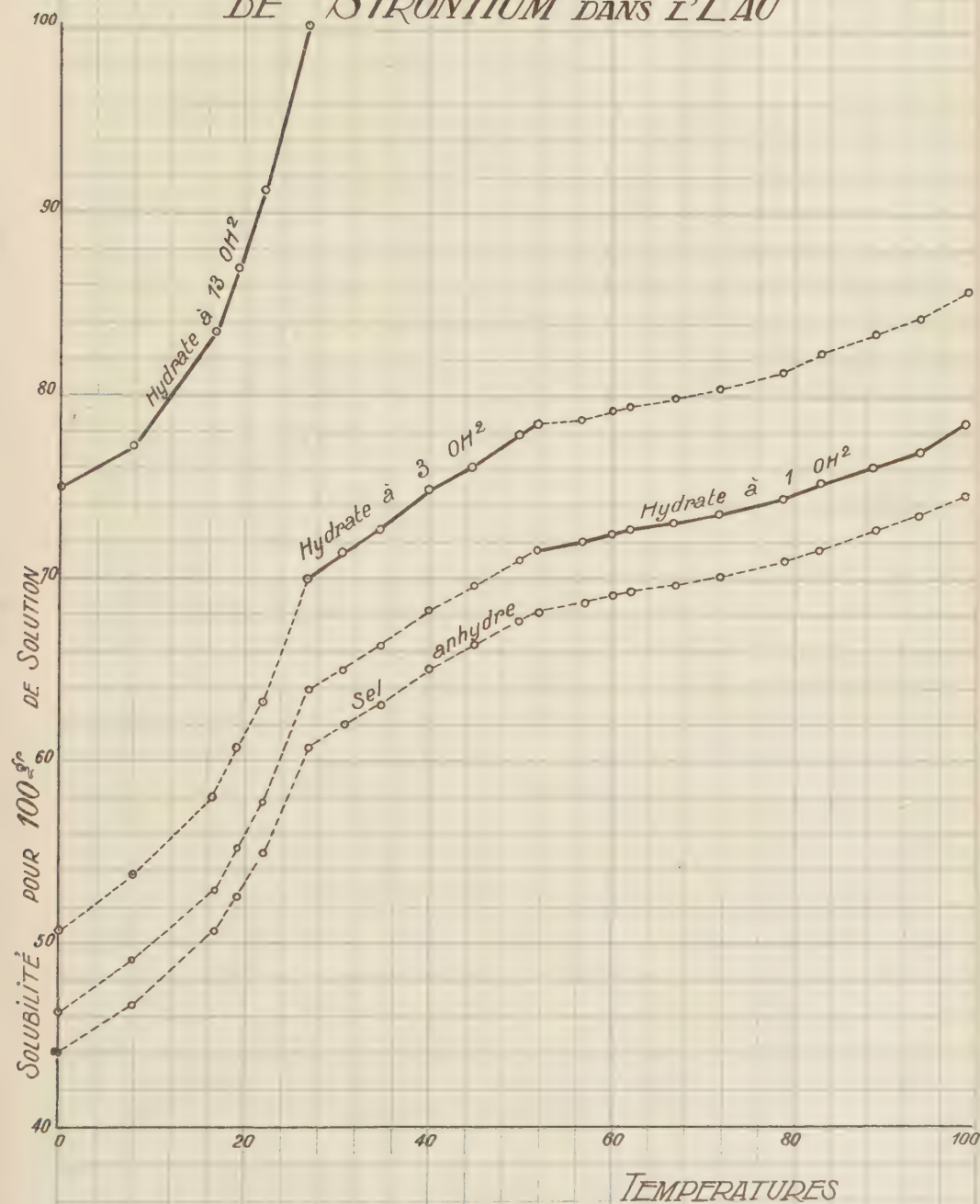


Fig : 2

b) *Solubilité dans les dissolvants organiques.*

Les dissolvants essayés ont été les mêmes que pour le cacodylate de calcium, à savoir : l'éther anhydre, l'acétone anhydre, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et la benzine, l'alcool méthylique anhydre, l'alcool éthylique absolu et enfin l'alcool éthylique à 95°.

Des essais qualitatifs nous ont permis d'établir que les sels anhydres et hydratés étaient à peu près insolubles dans tous ces liquides sauf dans les alcools éthylique et méthylique. La solubilité dans ces dissolvants est assez grande, elle a été déterminée de la même façon que dans le cas de l'eau distillée.

Les résultats obtenus pour le sel anhydre et celui à 13 (OH²) sont consignés dans le tableau suivant :

Dissolvants.	Température.	Solubilité pour 100 gr. de solution	
		Sel anhydre.	Sel à 13 (OH ²).
Alcool méthylique.....	12°	56,08	73,33
Alcool éthylique à 95°.	15°	38,40	74,85
Alcool éthyliq. absolu }	10°5		60,52
	15°	38,60	85,75

Le cacodylate de strontium se dissout donc en grande proportion dans les alcools méthylique et éthylique mais cependant moins que dans l'eau.

II. — FUSION AQUEUSE

La courbe de solubilité du cacodylate de strontium dans l'eau montre que pour une température de 27°, le

sel fond totalement dans son eau de cristallisation. En vue de déterminer exactement ce point de fusion, nous avons opéré de la façon suivante :

Dix grammes de sel environ sont introduits dans un tube à essai assez large ; on y place également un thermomètre à réservoir très petit par rapport à la masse de cristaux employés ; le tout est plongé dans un grand verre de Bohême rempli d'eau. La température est élevée, assez rapidement d'abord, jusqu'aux environs du point de fusion qui avait été déterminé approximativement. Lorsque le sel commence à fondre, la température est élevée très doucement en agitant constamment jusqu'à production d'un liquide clair. A ce moment, le tube est retiré du bain et la température s'abaisse graduellement. On peut constater que le cacodylate de strontium reste facilement en surfusion, la température descend jusqu'à 18° environ, puis le sel commence à se déposer pendant que le thermomètre, continuellement agité, remonte rapidement pour se fixer pendant toute la durée de la prise en masse à 27°, température correspondant au point de fusion de l'hydrate à 13 molécules d'eau.

III. — ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU CACODYLATE DE STRONTIUM CRISTALLISÉ.

Pour cette étude, nous avons suivi la même méthode que pour le cacodylate de calcium, afin d'isoler les différents hydrates du cacodylate de strontium, nous avons donc opéré la déshydratation :

A. — *A la température ordinaire :*

- a) Dans le vide phosphorique et sulfurique ;
- b) A la pression ordinaire en présence d'acide sulfurique.

B. — *Sous l'influence de la chaleur.*

A. — *Déshydratation à la température ordinaire.*

- a) Déshydratation dans le vide phosphorique et sulfurique :

Ces expériences ont été faites à une température voisine de $+ 20^{\circ}$.

Le sel mis en œuvre renferme 40 % d'eau, c'est-à-dire un peu plus que la proportion qui est de 39,29 %, en raison de la difficulté qu'il y a à le priver complètement d'eau d'interposition.

Nous donnons ci-dessous les pertes de poids trouvées et les teneurs en eau correspondantes, exprimées en molécules (Tableau XVI) :

TABLEAU XVI

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 9415		II = 1 gr. 0085			
	Perte de poids observée		Perte de poids %		Variation de la composition	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
1 jour.	0,3660	0,3880	38,87	38,47	0,14 OH ²	0,27 OH ²
2 jours.	0,3760	0,4015	39,93	39,81	0,00 —	0,00 —
3 —	0,3770	0,4025	40,03	39,91	0,00 —	0,00 —
4 —	0,3770	0,4025	40,03	39,91	0,00 —	0,00 —
7 —	0,3770	0,4025	40,03	39,91	0,00 —	0,00 —
10 —	0,3770	0,4025	40,03	39,91	0,00 —	0,00 —
17 —	0,3770	0,4025	40,03	39,91	0,00 —	0,00 —
25 —	0,3770	0,4025	40,03	39,91	0,00 —	0,00 —

Pour passer du sel à 13 molécules d'eau au sel anhydre la perte de poids doit être de 39,29 %. Le terme de la déshydratation dans le vide phosphorique est donc le sel anhydre qui est obtenu après 48 heures.

Cette conclusion est confirmée par l'analyse suivante :

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Sr.
Prises d'essai.....	0 gr. 5450	0 gr. 5805	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 4140	0 gr. 4416	
Acide cacodylique %	75,96	76,07	76,35

Le cacodylate de strontium anhydre, exposé à l'air, attire rapidement l'humidité atmosphérique et se recouvre d'eau, puis cet aspect disparaît et le sel s'hydrate dans sa masse et revient à l'état de sel à 13 molécules d'eau après 3 ou 4 jours.

Un essai de déshydratation dans le vide sur l'acide sulfurique à 96 % conduit également au sel anhydre. Le temps nécessaire pour atteindre ce stade est de 3 jours environ.

b) Déshydratation en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations à la température ordinaire :

Cette nouvelle série d'expériences nous a permis de déterminer approximativement la tension de vapeur d'eau en équilibre à la température du laboratoire (+ 20°) avec les divers hydrates du sel. Pour cela, nous avons opéré d'une façon identique à celle décrite en détail précédemment (p. 36) et dont nous rappellerons le principe. Deux prises d'essai sont placées dans des dessiccateurs renfermant de l'acide sulfurique de titre connu. On effectue ensuite des pesées à des intervalles de temps plus ou moins longs, jusqu'à ce qu'on parvienne à l'état d'équilibre, ce qui est réalisé lorsque les échantillons ne varient plus de poids.

Ainsi que nous l'avons constaté pour le cacodylate de calcium, la vitesse et la limite de déshydratation du sel varient avec la concentration des acides. Pour les acides assez étendus, au contraire, le sel fixe de l'eau et s'humidifie.

Sans donner le détail de chacune des expériences effectuées, dont l'exposé rappelle celui fait à propos du cacodylate du calcium, nous rassemblerons dans le tableau suivant les résultats obtenus au cours de ces essais (Tableau XVII) :

TABLEAU XVII

Concentration en SO_4H^2		Nombre de jours	Tension de vapeur en mm de Hg.	Composition finale du sel	Variation de poids pour %
Initiale	Finale	p ^r atteindre l'équilibre			
96 %	95,50 %	23	< 0,1	1,02 OH^2	— 36,90 % (1)
71,87 %	71,50 %	26	1	1,07 —	— 36,95 % (1)
57,50 %	56,11 %	28	4,3	2,93 —	— 31,10 % (1)
45,77 %	45,10 %	75	7,8	3,03 —	— 31,04 %
42,79 %	42,76 %	équilibre non atteint après 105 jours	9	4,90 —	— 25,41 % (2)
41,80 %	41,80 %	1	9,3	12,9 —	— 0,50 %
35,30 %	35,30 %	1	11,5	13 —	— 0,40 %
32,27 %	34,51 %	70	11,8	15,75 —	+ 8,30 % (3)

(1) Les pertes de poids correspondant à la formation respective des sels mono et trihydraté à partir de l'hydrate à 13 (OH^2) sont théoriquement de 36,27 et de 30,22 %. Celles trouvées expérimentalement sont un peu plus élevées, le sel initial renfermant 40 % d'eau au lieu du chiffre théorique de 39,29 %.

(2) L'hydrate à 3 (OH^2) maintenu dans cette atmosphère ne varie pas de poids après 8 jours; c'est donc vers ce sel que tend l'hydrate à 13 (OH^2) par déshydratation en présence de cet acide.

(3) Sel partiellement liquéfié.

De ces expériences on peut déduire que le cacodylate de strontium à 13 molécules d'eau est stable dans des atmosphères dont la tension de vapeur d'eau est sensiblement comprise entre 9 mm. et 11 mm. de mercure.

Maintenu dans un dessiccateur renfermant de l'acide sulfurique à 55 %, cet hydrate fournit le sel à 3 molécules d'eau. Lorsque la concentration de l'acide est supérieure à 70 %, on obtient le sel à une molécule d'eau qui conserve cet état d'hydratation même en présence d'acide sulfurique concentré.

B. — *Déshydratation sous l'influence de la chaleur.*

La déshydratation du cacodylate de strontium, par intervention d'une élévation de température, a été effectuée ainsi qu'il est dit pour le cacodylate de calcium (p. 45).

I. — Déshydratation à 30°.

Contrairement au cacodylate de calcium, le sel de strontium se déshydrate assez rapidement à 30°. Lorsqu'on effectue cette opération à l'étuve, on observe une légère carbonatation du sel.

Les pertes de poids trouvées et les compositions correspondantes en eau, exprimées en molécules, sont données ci-après (Tableau XVIII) :

TABLEAU XVIII

Prises d'essai :

Temps	I = 1 gr. 0445		II = 1 gr. 1120			
	Perte de poids observée		Perte de poids %		Variation de la composition	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
12 heures.	0,2295	0,2510	21,97	22,39	6,24 OH ²	6,10 OH ²
24 —	0,3090	0,3155	29,58	28,37	4,23 —	4,12 —
36 —	0,3190	0,3325	30,54	29,90	3,40 —	3,61 —
60 —	0,3215	0,3375	30,71	30,35	3,02 —	3,45 —
72 —	0,3330	0,3550	30,88	30,74	2,96 —	3,01 —
96 —	0,3330	0,3550	30,88	30,74	2,96 —	3,01 —

Le passage du sel à 13 molécules d'eau au composé trihydraté s'effectue théoriquement par perte de 30,22 % d'eau. La perte trouvée, après 72 heures de séjour à 30°, est de 30,80 %, chiffre un peu supérieur, en raison du fait que le sel initial renferme 40 % d'eau. Le produit finalement obtenu correspond donc au sel à 3 molécules d'eau.

II. — Déshydratation à 40°.

La même expérience effectuée à 40° entraîne une élimination plus rapide de l'eau d'hydratation. Après

60 heures d'exposition, les prises d'essai ne varient plus de poids et la perte trouvée est voisine de 30,80 %, comme dans le cas précédent, correspondant à une disparition de 10 molécules d'eau.

Le sel est donc encore le trihydraté.

Ce fait est confirmé par le dosage de l'acide cacodylique qui a été fait sur le produit finalement obtenu.

	I	II	Calculé pour [(CH ₃) ₂ AsO ₂] ₂ Sr, 3 (OH ₂).
Prises d'essai.....	0 gr. 1510	0 gr. 3110	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 1007	0 gr. 2083	
Acide cacodylique %	66,72	67,00	66,42

Le maintien du sel à 13 (OH²) à la température de 50° conduit encore au trihydrate, mais ici l'équilibre est atteint après 24 heures.

III. — Déshydratation à 60°.

Deux prises d'essai du sel sont portées à l'étuve à 60°. Elles fondent rapidement dans leur eau de cristallisation et laissent un résidu solide qui continue à se déshydrater.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant (Tableau XIX) :

TABLEAU XIX

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 9710		II = 0 gr. 6850		Variation de la composition	
	Perte de poids observée		Perte de poids %			
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
2 heures.	0,1750	0,1520	18,02	22,18	7,20 OH ²	5,82 OH ²
4 —	0,2460	0,2230	25,33	32,55	4,77 —	2,39 —
18 —	0,2790	0,2390	28,73	34,89	3,65 —	1,61 —
28 —	0,2940	0,2435	30,27	35,54	3,08 —	1,40 —
35 —	0,2965	0,2455	30,53	35,83	3,05 —	1,30 —
46 —	0,3055	0,2470	31,46	36,05	2,75 —	1,23 —
62 —	0,3170	0,2500	32,64	36,49	1,86 —	1,08 —
65 —	0,3385	0,2520	34,85	36,78	1,52 —	1,00 —
69 —	0,3510	0,2520	36,14	36,78	1,20 —	1,00 —
72 —	0,3540	0,2520	36,45	36,78	1,10 —	1,00 —
96 —	0,3540	0,2520	36,45	36,78	1,10 —	1,00 —

L'examen de ce tableau permet de constater que l'hydrate à 13 (OH²) donne, après 62 heures de séjour à 60°, le sel monohydraté, composé déjà identifié dans les expériences faites en présence d'acide sulfurique concentré.

La teneur en acide cacodylique du sel formé correspond à celle du monohydrate.

	I	II	Calculé pour [(CH ₃) ₂ AsO ₂] ₂ Sr, (OH ₂).
Prises d'essai.....	0 gr. 5755	0 gr. 4975	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 4250	0 gr. 3670	
Acide cacodylique %	72,38	72,31	72,73

Les prises d'essai provenant de cette déshydratation à 60° ont été portées successivement aux températures de 80° et 90°. Elles n'ont pas varié de poids après 12 heures d'exposition. Le sel monohydraté est donc stable dans ces nouvelles conditions.

IV. — Déshydratation à 100°.

Un dernier essai a été alors effectué à 100° sur deux nouvelles prises d'essai qui ont été pesées de temps à autre jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Les pertes de poids en fonction du temps et les teneurs en eau correspondantes, exprimées en molécules, sont rassemblées ci-après (Tableau XX) :

TABLEAU XX

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 8325		II = 0 gr. 9390			
	Perte de poids observée		Perte de poids %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
1 heure.	0,1830	0,2120	21,98	22,57	5,93 OH ²	7,66 OH ²
2 heures.	0,2210	0,2280	25,34	24,28	4,82 —	4,17 —
4 —	0,2765	0,2930	33,21	31,20	2,22 —	2,88 —
6 —	0,3170	0,3475	38,17	37,00	0,58 —	0,96 —
11 —	0,3310	0,3695	39,75	39,35	0,05 —	0,19 —
15 —	0,3330	0,3725	40,00	39,66	0,00 —	0,08 —
20 —	0,3330	0,3725	40,00	39,66	0,00 —	0,08 —

A 100°, la déshydratation est complète, après 15 heures de séjour à cette température l'hydrate à 13 (OH)² conduit au sel anhydre, ainsi que le montre par ailleurs la composition analytique suivante :

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Sr.
Prises d'essai.....	0 gr. 4460	0 gr. 6280	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 3366	0 gr. 4760	
Acide cacodylique %	75,50	75,81	76,35

Cette série d'observations établit que le cacodylate de strontium à 13 molécules d'eau perd assez facilement de l'eau sous l'influence d'une élévation de température en conduisant, selon les cas, à différents composés définis que nous avons déjà caractérisés par d'autres procédés.

A partir de 30° jusqu'à 50°, le sel stable est l'hydrate à 3 molécules d'eau.

Entre 60° et 90°, le monohydrate est le terme de la déshydratation.

Enfin, à 100°, le cacodylate de strontium perd la totalité de son eau de cristallisation et on obtient le sel anhydre.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, pour le cacodylate de calcium, ce composé après un séjour prolongé à l'étuve, s'altère avec formation de carbonate de strontium et libération d'acide cacodylique. Cette carbonatation est plus marquée que dans le cas du sel de calcium.

Aussi, pour obtenir des résultats non entachés d'erreur dans les expériences de déshydratation par intervention d'une élévation de température, il est nécessaire d'effectuer les opérations dans un courant d'air sec et exempt de gaz carbonique. dans des conditions identiques à celles décrites précédemment (p. 51).

IV. — DÉCOMPOSITION DU SEL SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR

Les recherches effectuées ci-dessus ont montré que le cacodylate de strontium hydraté, porté à l'étuve à 100°, perd son eau de cristallisation sans altération sensible.

Après un séjour assez long, on observe une carbonation d'autant plus nette que celui-ci est plus prolongé et pouvant atteindre 2 % après 20 heures.

Au cours de cette chauffe, et jusqu'à 200°, la molécule cacodylique ne subit aucune modification et la solution du sel légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique ne renferme pas de traces d'arsenic minéralisé.

Comme dans le cas du cacodylate de calcium, nous avons cherché à déterminer la température à partir de laquelle le cacodylate de strontium commence à se décomposer.

Pour cela, nous avons chauffé progressivement quelques décigrammes du sel anhydre placé dans un tube de verre long et étroit en suivant le mode opératoire décrit pour le cacodylate de calcium (p. 52).

Nous avons observé que le sel de strontium présente un début de décomposition se manifestant par l'apparition d'une odeur alliacée désagréable vers 250°. Par élévation de la température, une odeur nette de cacodyle apparaît et ne tarde pas à s'intensifier. Vers 310°, le produit noircit. Les observations faites dans ce cas sont identiques à celles signalées pour le cacodylate de calcium. Le résidu après une chauffe de quelques heures vers 350°, est alcalin; il est constitué par un mélange d'arséniate de strontium, de carbonate et d'oxyde de strontium, d'arsenic métalloïdique et d'une faible proportion de charbon.

Si la décomposition par la chaleur est faite dans un creuset, le sel brûle avec une flamme bleu verdâtre, noircit, et finalement laisse après calcination au rouge

un résidu blanc formé par un mélange d'arséniate, d'oxyde et de carbonate de strontium.

Une telle expérience, effectuée dans des conditions identiques à celles décrites pour le cacodylate de calcium, donne, après décomposition au moufle et chauffe de deux heures vers 750°, les résultats suivants :

Poids du sel initial = 1,4245 correspondant à 0,3588 d'As.

Poids du résidu = 0,4135.

Composition du résidu :

(As O⁴)² Sr³ = 0 gr. 1539, correspond à 0 gr. 0427 As.

O Sr = 0 gr. 1835.

CO² = 0 gr. 0761.

Rapport : $\frac{\text{As minéralisé}}{\text{As total}} = 12 \%$.

Le tiers du résidu fixe apparaît donc comme constitué par de l'arséniate de strontium. La proportion d'arsenic minéralisé ici est plus élevée (12 %) que dans le cas correspondant au cacodylate de calcium (6 %) mais il n'en reste pas moins qu'une très grande proportion de l'arsenic initial s'est volatilisée au cours de cette décomposition.

A la fin de ce chapitre, nous ajouterons quelques observations concernant la stabilité du cacodylate de strontium et de ses solutions à la température ordinaire.

Le cacodylate de strontium à 13 molécules d'eau conservé dans un flacon clos, se maintient stable vers 15-20°. Abandonné à l'air, il apparaît comme très légèrement

efflorescent, il subit une altération déjà assez marquée après quelques jours, par suite de l'action du gaz carbonique de l'atmosphère sur le sel. Dans les mêmes conditions, ses solutions aqueuses concentrées, se troublent assez rapidement et laissent précipiter du carbonate de strontium. Cette décomposition est d'ailleurs beaucoup plus importante que dans le cas du cacodylate de calcium.

Cette constatation présente une réelle importance en ce qui concerne la préparation même de ce sel et montre la nécessité d'opérer à l'abri de l'air pour l'obtenir à l'état de pureté.

Enfin, de même que le cacodylate de calcium, le sel de strontium en solution, soumis à l'action de l'acide sulfhydrique, fournit une combinaison avec ce dernier. La concentration de la liqueur, par cristallisation dans le vide, donne un dérivé cristallisé blanc constitué vraisemblablement par un thiocacodylate de strontium.

En résumé, il résulte de ces recherches que : 1° le cacodylate de strontium formé à la température ordinaire cristallise avec 13 molécules d'eau; 2° l'étude de la solubilité de ce sel entre 0 et 100°, a permis d'établir la courbe représentative du phénomène. Cette dernière comporte deux points d'inflexion, fait établissant pour ce sel, l'existence dans cet intervalle de température de 3 états d'hydratation différents; 3° les différents hydrates ont pu être également mis en évidence par déshydratation, soit à la température ordinaire en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations, soit sous l'in-

fluence d'une élévation de température. En outre, cette étude a permis de démontrer l'existence du sel anhydre et de fixer les limites de solubilité de chacun des sels ainsi caractérisés; 4° le sel se décompose sous l'influence de la chaleur à partir d'une température voisine de 250°; 5° l'altération assez rapide du sel et de ses solutions au contact de l'air est due à la présence de gaz carbonique dans l'atmosphère.

III. — CACODYLATE DE BARYUM

A. — Préparation.

Pour la préparation du cacodylate de baryum, nous avons employé comme matières premières l'acide cacodylique et l'hydroxyde de baryum. L'acide cacodylique mis en œuvre est celui qui a servi pour la préparation des cacodylates de calcium et de strontium et qui a été reconnu pur. Quant à l'hydroxyde de baryum utilisé, il a l'aspect de gros cristaux, blancs, brillants, entièrement solubles dans l'acide chlorhydrique dilué en produisant une très légère effervescence due à la présence dans ce produit d'une faible proportion de carbonate (inférieure à 1 %). Soumis à l'analyse, l'hydroxyde de baryum s'est montré exempt de métaux étrangers et sa composition répond sensiblement à celle indiquée par la formule : $(\text{OH})^2 \text{Ba}, 8 (\text{OH}^2) :$

a) ESSAIS PRÉLIMINAIRES :

Le mode opératoire de SIBONI, corrigé par AMMONI, a été utilisé pour la préparation du cacodylate de baryum. Toutefois, nous y avons apporté la même modification que pour les cacodylates de calcium et de

strontium, c'est-à-dire que la neutralisation a été faite en ajoutant l'acide dans la solution alcaline pour les raisons déjà indiquées.

b) MODE DE PRÉPARATION :

60 grammes d'acide cacodylique sont triturés au mortier avec 70 grammes d'hydroxyde de baryum hydraté, soit un léger excès (la quantité théoriquement nécessaire étant de 68,47) et environ 100 cm³ d'eau. Après quelques minutes d'agitation, la liqueur primitivement acide présente une réaction alcaline à la phénolphtaléine, à la faveur d'un faible excès de baryte passé en solution.

Après filtration, le liquide limpide est neutralisé exactement par dosage à la touche au moyen d'une solution à 10 % d'acide cacodylique. La solution pèse 230 grammes. Elle est alors concentrée dans le vide (afin d'éviter toute carbonatation) jusqu'à réduction à 150 grammes. La distillation de l'eau sous pression réduite est réalisée par chauffage au bain-marie, la température de la solution restant à peu près constante aux environs de 45°. La concentration est poursuivie jusqu'à début de cristallisation. On laisse refroidir la liqueur. Le sel cristallise. Après 24 heures, le tout est jeté sur Büchner, et le sel ainsi séparé des eaux-mères est essoré, puis séché, d'abord sur papier filtre et finalement sur plaque poreuse. Il pèse 65 grammes.

Les eaux-mères restantes dont le poids est de 83 grammes peuvent être concentrées à nouveau et fournir par

refroidissement et cristallisation une nouvelle proportion de sel.

Le cacodylate de baryum ainsi isolé apparaît sous forme de fines aiguilles enchevêtrées, incolores, très solubles dans l'eau en donnant une solution saturée limpide.

Pour obtenir des cristaux bien formés, il suffit de laisser la solution se concentrer spontanément à la température ordinaire, sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, au lieu d'effectuer cette opération dans le vide. Les cristaux grossissent lentement au sein de la solution et sont suffisamment nets pour qu'on puisse en faire l'étude cristallographique.

c) ANALYSE :

La composition du sel ainsi obtenu a été déterminée en analysant quelques échantillons parfaitement séchés à l'air libre.

Les dosages de l'arsenic total, de l'acide cacodylique et du baryum, ont été faits par les procédés déjà décrits.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Dosage de l'arsenic.

	I	II	Calculé pour [(CH ₃) ₂ AsO ₂] ₂ Ba, 9 OH ² .
Prises d'essai.....	0 gr. 7465	0 gr. 5995	
Arsenic trouvé.....	0 gr. 1952	0 gr. 1567	
Arsenic %.....	26,14	26,15	26,17

2° Dosage de l'acide cacodylique.

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Ba, 9 (OH ²).
Prises d'essai.....	0 gr. 8540	0 gr. 3655	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 4125	0 gr. 1737	
Acide cacodylique %	48,30	47,56	48,16

3° Dosage du baryum.

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Ba, 9 (OH ²).
Prises d'essai.....	0 gr. 3340	0 gr. 3690	
Baryum trouvé.....	0 gr. 0793	0 gr. 0849	
Baryum %.....	23,74	23,83	23,90

Ces analyses établissent que le sel cristallisant à la température ordinaire est le cacodylate neutre à 9 molécules d'eau :



B. — Propriétés.

I. — SOLUBILITÉ

La détermination de la solubilité du cacodylate de baryum a été faite dans l'eau et dans quelques dissolvants organiques.

a) *Solubilité dans l'eau distillée :*

L'eau distillée, bouillie, exempte de gaz carbonique, a été utilisée pour ces essais, qui ont été faits en suivant la technique décrite à propos du cacodylate de calcium (p. 28). Le dosage de l'acide cacodylique en solution a été effectué au moyen d'acide chlorhydrique titré au lieu d'acide sulfurique pour les raisons indiquées antérieurement (p. 60).

Les déterminations ont été faites entre 0° et 100°. Les résultats sont exprimés pour 100 grammes de solution en grammes de sel à 9 molécules d'eau, ainsi que de sel anhydre, trihydraté et monohydraté, composés dont nous avons démontré l'existence comme nous le verrons par la suite.

Les chiffres obtenus qui nous permettent de construire la courbe de solubilité sont réunis dans le tableau suivant (Tableau XXI) :

TABLEAU XXI

Température	Sel anhydre	Sel monohydraté	Sel trihydraté	Sel à 9 (OH ⁺)
0°	46,20	48,22	52,25	64,40
8°	48,30	50,41	54,62	67,32
12°5	49,26	51,39	55,70	68,64
15°	50,24	52,42	56,82	70,02
20°	51,66	53,91	58,42	72,01
28°5	55,09	57,45	62,30	76,79
32°5	57,32	59,82	64,82	79,90
37°	58,76	61,42	66,45	81,91
42°5	61,61	64,30	69,68	85,88
47°5	64,55	67,37	72,99	89,98
53°	71,72	74,94	81,11	100
56°	71,90	74,99	81,31	
61°5	72,90	76,08	82,34	
67°	74,64	77,84	84,41	
72°	76,20	79,47	86,18	
77°	76,62	79,91	86,65	
80°	76,95	80,25	87,03	
82°	77,24	80,56	87,35	
88°	78,01	81,36	88,22	
90°	78,26	81,62	88,51	
94°	78,60	81,97	88,89	
99°	78,85	82,29	89,17	

En examinant ce tableau, on constate, que la solubilité croît rapidement avec la température jusqu'à 53°, point pour lequel le sel fond entièrement dans son eau de cristallisation. Au-dessus de cette température, la solubilité va toujours en augmentant, mais plus lentement ; elle répond à celle d'un hydrate normal, le sel à 3 (OH²). Ce composé est stable en solution jusqu'à 72°. Entre 72° et 100° on constate un nouveau ralentissement de la solubilité en fonction de la température, correspondant à l'existence d'un sel encore moins hydraté, le monohydrate.

De ces données, on peut déduire que les solubilités relatives au cacodylate de baryum anhydre et au sel à 9 molécules d'eau sont les suivantes :

Température.	Sel anhydre.	Sel à 9 (OH ²).
—	—	—
0°	1 p. dans 1,17 d'eau.	1 p. dans 0,56 d'eau.
15°	1 p. dans 1 d'eau.	1 p. dans 0,43 d'eau.
53°	1 p. dans 0,40 d'eau.	1 p. dans 0 d'eau.
72°	1 p. dans 0,32 d'eau.	
100°	1 p. dans 0,27 d'eau.	

Le graphique représentant la solubilité du cacodylate de baryum (Fig. 3) présente deux points d'inflexion pour les températures de 53° et 72° et comporte trois branches de courbe, fait en accord avec l'existence de ce sel en solution aqueuse sous trois états différents que nous avons mis en évidence :

Sel à 9 (OH²) stable entre 0° et 53°;

Sel à 3 (OH²) stable au-dessus de 53° et jusqu'à 72°;

Sel à 1 (OH²) stable au-dessus de 72°.

SOLUBILITÉ DU CACODYLATE DE BARYUM DANS L'EAU

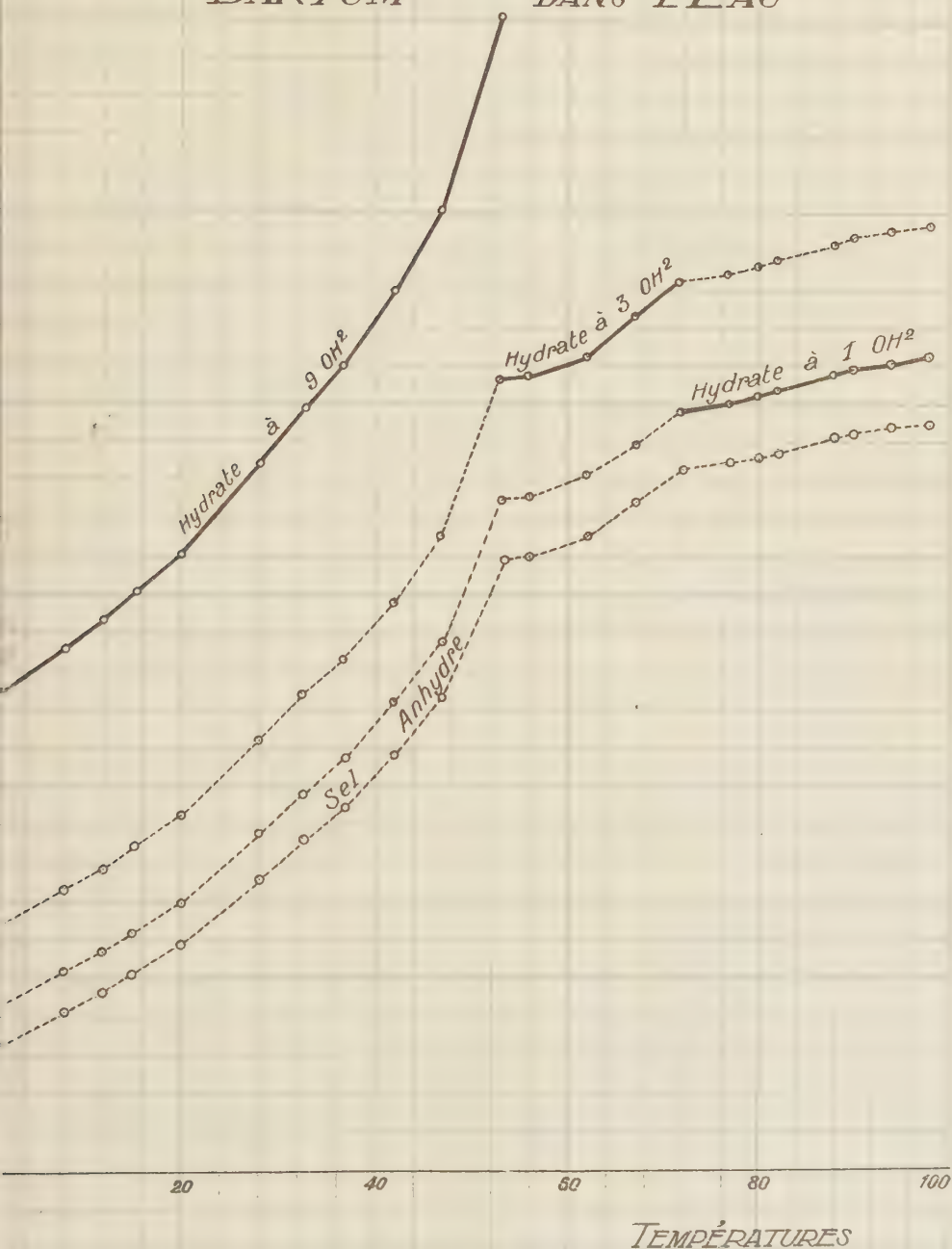


fig : 3

b) *Solubilité dans les dissolvants organiques à la température ordinaire :*

Les dissolvants employés ont été les mêmes que pour les deux sels précédents, savoir : l'éther anhydre, l'acétone anhydre, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et la benzine, l'alcool méthylique anhydre et l'alcool éthylique à 95° et à 100°

Les cacodylates de baryum anhydre et hydraté peuvent être considérés comme insolubles à la température ordinaire dans tous ces liquides, sauf pour les alcools méthylique et éthylique. La solubilité de ces sels vers 15° dans ces derniers dissolvants est donnée ci-dessous :

Dissolvants.	Température.	Solubilité % gr. de solution.	
		Sel anhydre.	Sel à 9 (OH ²).
Alcool méthylique.....	17°	61,46	
	18°		69,82
Alcool à 95°.....	12°	41,27	7,75
	15°	44,11	9,32
	17°	46,20	10,65
	18°		11,26
	15°	42,97	27,03
Alcool absolu.....	17°		27,49
	19°		28,04

L'examen de ces chiffres montre que le cacodylate de baryum est plus soluble dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique. En outre, la solubilité dans ces alcools, du cacodylate anhydre, est plus élevée que celle de l'hydrate à 9 (OH²). Cette différence est d'ailleurs

beaucoup plus marquée pour l'alcool éthylique. Il est vraisemblable que ces variations considérables de solubilité doivent être attribuées dans ce cas, ainsi que nous nous proposons de l'établir ultérieurement, à un changement de l'état d'hydratation du sel à 9 molécules d'eau au sein de l'alcool éthylique de concentration suffisamment élevée.

II. — FUSION AQUEUSE

Nous avons déjà mentionné que le cacodylate de baryum fond dans son eau de cristallisation. La détermination du point de fusion a été faite comme il a été indiqué pour le cacodylate de strontium (p. 63). Le cacodylate de baryum reste très facilement en surfusion, la température peut s'abaisser jusqu'à 27°, avant début de cristallisation. La température de fusion aqueuse trouvée est de 53°.

III. — ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU CACODYLATE DE BARYUM CRISTALLISÉ

En vue d'isoler les différents hydrates fournis par le cacodylate de baryum et de fixer leurs conditions de stabilité, nous avons eu recours, comme dans le cas des deux sels déjà étudiés, à l'étude de la déshydratation du sel à 9 molécules d'eau.

Celle-ci a été poursuivie :

A. — A la température ordinaire :

- 1° Dans le vide phosphorique et sulfurique;
- 2° Dans l'air en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations.

B. — *Par l'intervention d'une élévation de température :*

A. — *Déshydratation à la température ordinaire.*

a) Déshydratation dans le vide phosphorique et sulfurique.

Ces expériences ont été faites à la température du laboratoire (+20°).

Nous ne donnerons ci-après que les observations faites dans le vide phosphorique, la déshydratation en présence d'acide sulfurique à 96 % conduisant aux mêmes résultats (Tableau XXII) :

TABLEAU XXII

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 9645		II = 1 gr. 1290			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o	1 ^o	2 ^o
1 jour.	0,2575	0,3005	26,69	26,61	0,50 OH ²	0,52 OH ²
2 jours.	0,2675	0,3125	27,73	27,67	0,17 —	0,18 —
3 —	0,2680	0,3140	27,78	27,81	0,15 —	0,14 —
4 —	0,2685	0,3145	27,83	27,85	0,13 —	0,13 —
7 —	0,2720	0,3180	28,20	28,16	0,02 —	0,03 —
10 —	0,2720	0,3195	28,20	28,29	0,02 —	0,00 —
17 —	0,2720	0,3205	28,20	28,38	0,02 —	0,00 —
25 —	0,2720	0,3205	28,20	28,38	0,02 —	0,00 —

Le passage du sel à 9 (OH²) au sel anhydre s'accomplissant théoriquement d'une perte de poids de 28,27 %, il est permis de conclure que la déshydratation dans le vide phosphorique fournit le cacodylate de baryum anhydre. Le dosage de l'acide cacodylique dans le sel ainsi obtenu en apporte une nouvelle preuve.

	I	II	Calculé pour [(CH ₃) ₂ AsO ₂] ₂ Ba.
Prises d'essai.....	0 gr. 3480	0 gr. 4605	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 2310	0 gr. 3090	
Acide cacodylique %	66,38	67,12	67,15

Ce sel anhydre abandonné à l'air reprend son eau de cristallisation au bout de plusieurs jours seulement. La partie superficielle se recouvre d'abord de gouttelettes d'eau, puis la combinaison s'effectue et on a finalement le sel à 9 (OH²). Celui-ci, à l'air libre, s'altère peu à peu par le gaz carbonique de l'atmosphère.

b) Déshydratation dans l'air en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations en SO⁴ H² :

Il a été effectué là une nouvelle série d'expériences, qui nous a permis d'identifier les hydrates de cacodylate de baryum. Cette série de mesures a été faite à la température du laboratoire (qui était de + 20°) et à la pression ordinaire, en présence d'acide sulfurique de titre connu, dans des conditions identiques à celles décrites pour les cacodylates de calcium et de strontium

Les pertes de poids trouvées, à l'état d'équilibre au-dessus de ces divers acides, correspondent aux limites de déshydratation des différents hydrates du cacodylate et donnent une mesure approximative de leur tension de vapeur à la température ordinaire.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant dans lequel sont donnés, pour les essais effectués, les teneurs moléculaires en eau à l'état de stabilité (Tableau XXIII) :

TABLEAU XXIII

Concentration en SO^4H^2		Nombre de jours	Tension de vapeur	Composition	Variation
Initiale	Finale	p ^r atteindre l'équilibre	en mm de Hg.	finale du sel	de poids
96 %	95,50 %	15	< 0,1	1,00 OH^2	— 25,54 %
71,87 %	71,50 %	36	1	1,11 —	— 24,76 %
59,50 %	58,24 %	92	3,5	2,90 —	— 19,20 %
45,77 %	équilibre non atteint après 105 jours		7,8	7,09 —	— 6 % (1)
42,79 %	42,76 %	28	9	8,92 —	— 0,28 %
32,27 %	34,51 %	54	11,8	8,73 —	— 0,86 % (2)
29,86 %	29,94 %	> 28	13	11,58 —	+ 8,07 %

De cette série d'expériences on peut déduire que le cacodylate de baryum à 9 molécules d'eau est stable dans les atmosphères dont la tension de vapeur d'eau

(1) L'hydrate à 3 (OH^2) maintenu dans cet atmosphère reste à poids constant après 8 jours ; la limite de déshydratation du sel à 9 (OH^2) en présence de cet acide est donc le trihydrate.

(2) Sel partiellement liquéfié.

est comprise entre 9 mm. et 12 mm. de mercure. Si l'on porte cet hydrate dans un dessiccateur contenant de l'acide sulfurique à 60 %, il y a perte d'eau de cristallisation et on obtient le sel à 3 molécules d'eau. Pour une concentration en acide sulfurique supérieure à 70 %, ce nouvel hydrate cesse d'être stable et le terme de la déshydratation est le sel à une molécule d'eau qui se maintient tel, même sous l'acide sulfurique concentré.

B. — *Déshydratation sous l'influence d'une élévation de température.*

La déshydratation sous l'influence de la chaleur a été effectuée en vue de déterminer les limites de températures entre lesquelles les différents hydrates du cacodylate de baryum sont stables. Ces déterminations ont été effectuées dans des conditions identiques à celles décrites à propos du cacodylate de calcium. Toutefois, on observe au cours de l'exposition à l'étuve une faible carbonatation du sel, légèrement plus importante que dans le cas des sels déjà étudiés. De ce fait, les pertes de poids trouvées sont entachées d'une faible erreur par défaut.

I. — Déshydratation à 30° :

A cette température, la déshydratation du sel à 9 molécules d'eau est très lente; après 276 heures de séjour à l'étuve, le sel continue à perdre de l'eau avec une extrême lenteur.

Au bout de ce temps, l'équilibre semble à peu près réalisé, le sel a perdu environ 18 % d'eau. Le produit obtenu correspond sensiblement à l'hydrate à 3 molécules d'eau, la formation de ce sel s'effectue théoriquement avec une élimination de 18,84 % d'eau.

Cette expérience n'a pas été poursuivie plus longtemps, le sel n'était plus entièrement soluble dans l'eau et renfermait environ 3 pour 100 de carbonate de baryum, quantité suffisante pour fausser ultérieurement les résultats.

II. — Déshydratation à 40° :

Un autre essai a été alors effectué à 40°. Comme la déshydratation dans ce cas est plus rapide, le sel, ayant séjourné un temps moindre à l'étuve est nettement moins carbonaté.

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats de nos observations (Tableau XXIV) :

TABLEAU XXIV

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 7965		II = 0 gr. 7230			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
3 heures.	0,0190	0,0160	2,38	2,21	8,24 OH ²	8,30 OH ²
15 —	0,0625	0,0515	7,84	7,12	6,51 —	6,74 —
27 —	0,0830	0,0675	10,41	9,33	5,68 —	6,03 —
51 —	0,0950	0,0700	11,92	9,68	5,20 —	5,92 —
63 —	0,1010	0,0840	12,66	11,53	4,96 —	5,33 —
75 —	0,1100	0,0900	13,81	12,44	4,60 —	5,04 —
87 —	0,1220	0,1160	15,31	16,04	4,12 —	3,90 —
105 —	0,1335	0,1225	16,76	16,94	3,66 —	3,61 —
129 —	0,1385	0,1265	17,38	17,49	3,46 —	3,44 —
153 —	0,1425	0,1290	17,89	17,84	3,30 —	3,33 —
189 —	0,1440	0,1305	18,08	18,04	3,24 —	3,26 —
237 —	0,1440	0,1305	18,08	18,04	3,24 —	3,26 —

Après 189 heures de chauffe à 40°, le sel initial a perdu 6 molécules d'eau et le sel restant renferme 3 molécules d'eau environ.

III. — Déshydratation à 50° :

Lorsque la température de chauffe est de 50°, la perte de poids est beaucoup plus rapide et après une trentaine d'heures de séjour à l'étuve, on est conduit au sel tri-hydraté ainsi que le montrent les déterminations rassemblées ci-après (Tableau XXV) :

TABLEAU XXV

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 9630		II = 0 gr. 9770			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
2 heures.	0,0430	0,0425	4,46	4,35	7,57 OH ²	7,61 OH ²
5 —	0,0780	0,0785	8,10	8,03	6,43 —	6,44 —
10 —	0,1180	0,1190	12,25	12,18	5,10 —	5,12 —
22 —	0,1670	0,1695	17,34	17,38	3,48 —	3,47 —
34 —	0,1815	0,1860	18,84	19,03	3,00 —	2,95 —
46 —	0,1815	0,1860	18,84	19,03	3,00 —	2,95 —

Dans ce cas, la carbonatation est à peu près nulle, et la teneur en acide cacodylique du sel finalement obtenu correspond à celle du trihydraté, ainsi que l'établit l'analyse suivante :

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ² AsO ²] ² Ba, 3 OH ² .
Prises d'essai.....	0 gr. 5650	0 gr. 5075	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 3352	0 gr. 3002	
Acide cacodylique %	59,33	59,15	59,35

IV. — Déshydratation à 60° :

Deux prises d'essai du sel sont alors maintenues à 60°. Elles fondent d'abord dans leur eau de cristallisation et le produit solide restant poursuit sa déshydratation.

Les observations faites au cours de cet essai sont réunies dans le tableau suivant (Tableau XXVI) :

TABLEAU XXVI

Prises d'essai :

Temps	I = 1 gr. 2830		II = 1 gr. 1990			
	Perte de poids observée		Perte %		Variation de la composition	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
2 heures.	0,1580	0,1620	12,31	13,51	5,09 OH ²	4,70 OH ²
5 —	0,1975	0,1930	15,39	16,09	4,11 —	3,88 —
12 —	0,2255	0,2205	17,57	18,39	3,41 —	3,15 —
24 —	0,2680	0,2500	20,88	20,85	2,36 —	2,37 —
36 —	0,2930	0,2710	22,83	22,60	1,74 —	1,81 —
48 —	0,3120	0,2885	24,31	24,06	1,27 —	1,35 —
60 —	0,3240	0,3030	25,25	25,27	0,97 —	0,96 —
84 —	0,3240	0,3030	25,25	25,27	0,97 —	0,96 —

La perte de poids trouvée, après 60 heures de séjour à l'étuve à 60° correspond sensiblement à celle de 8 molécules d'eau, représentant théoriquement 25,13 %

du poids du composé initial. Le sel obtenu est donc le monohydrate, fait confirmé par le dosage suivant :

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ₂ AsO ₂] ₂ Ba, OH ² .
Prises d'essai.....	0 gr. 4055	0 gr. 4870	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 2623	0 gr. 3109	
Acide cacodylique %	64,69	63,86	64,33

Les échantillons résultant de cette déshydratation à 60° ont été dans la suite portés successivement aux températures de 80° et 90°. Après 12 heures de séjour, il n'y a eu aucune variation de poids. Le sel monohydraté est donc stable dans ces conditions.

V. — Déshydratation à 100° :

Finalement, deux nouveaux échantillons ont été maintenus à la température de 100°. Les déterminations effectuées sont consignées ci-après (Tableau XXVII) :

TABLEAU XXVII

Prises d'essai :

Temps	I = 0 gr. 5575		II = 0 gr. 5540		Variation de la composition	
	Perte de poids observée		Perte %			
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
1 heure.	0,0895	0,0800	14,44	16,05	4,41 OH ²	3,90 OH ²
2 heures.	0,1180	0,1005	18,14	21,16	3,23 —	2,27 —
4 —	0,1430	0,1245	22,47	25,65	1,85 —	0,84 —
6 —	0,1510	0,1430	25,81	27,08	0,79 —	0,38 —
11 —	0,1520	0,1520	27,43	27,26	0,27 —	0,33 —
15 —	0,1560	0,1545	27,88	27,98	0,13 —	0,10 —
20 —	0,1580	0,1570	28,33	28,34	0,00 —	0,00 —
25 —	0,1580	0,1570	28,33	28,34	0,00 —	0,00 —

Le passage du sel à 9 (OH²) au produit anhydre s'effectue théoriquement par perte de 28,27 % d'eau, chiffre très voisin de celui trouvé dans cet essai.

Ce produit a d'ailleurs une teneur en acide cacodylique en accord avec celle du cacodylate de baryum anhydre.

	I	II	Calculé pour [(CH ³) ₂ AsO ²] ₂ Ba.
Prises d'essai.....	0 gr. 5005	0 gr. 3315	
Acide cacodylique			
trouvé	0 gr. 3363	0 gr. 2205	
Acide cacodylique %	67,21	67,24	67,15

La déshydratation du cacodylate de baryum à 9 molécules d'eau par intervention d'une élévation de température fournit les mêmes composés définis que ceux déjà identifiés au cours des recherches précédentes.

A 30°, le sel à 9 molécules d'eau perd déjà de l'eau de cristallisation et on obtient finalement l'hydrate à 3 molécules d'eau qui reste stable jusqu'à 50°.

Entre 60° et 90°, la déshydratation se poursuit et on est conduit au sel monohydraté.

Enfin, à 100°, il y a perte de la totalité de l'eau de cristallisation et on a le sel anhydre.

Comme nous l'avons déjà signalé pour le cacodylate de calcium et plus spécialement pour celui de strontium, le sel de baryum est encore plus sensible à l'action de l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère au cours d'un chauffage prolongé à l'étuve. Pour cette raison, ainsi qu'il a été dit précédemment, pour obtenir les sels définis non carbonatés, il est indispensable d'opérer la déshydratation dans un courant d'air sec et privé de gaz carbonique.

III. — DÉCOMPOSITION DU SEL SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR

Nous avons vu que le cacodylate de baryum cristallisé, déshydraté à l'étuve à 100°, ne subit qu'une faible altération résultant d'une carbonatation à l'air. Celle-ci s'intensifie d'ailleurs avec le temps.

Comme dans le cas des autres cacodylates alcalino-terreux, on n'observe aucune minéralisation de la molé-

cule cacodylique même après une chauffe prolongée à 200°. La température de décomposition du cacodylate de baryum a été déterminée en chauffant quelques décigrammes de matière dans un tube long et étroit ainsi qu'il a été dit pour les deux sels précédents. Elle est voisine de 250° et se manifeste par l'apparition d'une légère odeur de cacodyle. En élevant la température, on observe que la masse noircit vers 325° et les constatations faites sont en tout point comparables à celles décrites pour le cacodylate de calcium.

Le produit final est alcalin et renferme de l'arséniate de baryum, de la baryte partiellement carbonatée, de l'arsenic métalloïdique et un faible résidu charbonneux.

Lorsque la calcination du sel est effectuée à l'air dans un creuset largement ouvert, le résidu est blanc et constitué par un mélange d'arséniate, d'oxyde et de carbonate de baryum.

Après décomposition progressive sous l'action de la chaleur, et chauffe au mouffle vers 750°, pendant 2 heures, une prise d'essai du sel laisse une masse résiduelle ayant la composition suivante :

Poids du sel = 1,0345 correspondant à 0,2708 As.

Poids du résidu = 0,3930.

Composition du résidu :

$(\text{As O}^4)^2 \text{Ba}^3 = 0,3819$ correspondant à 0,0831 As.

O Ba = 0,0051.

$\text{CO}^2 = 0,006$.

Rapport : $\frac{\text{As minéralisé}}{\text{As total}} = 30 \%$.

Bien que la proportion d'arsenic minéralisé soit dans ce cas nettement plus élevée que pour les cacodylates de calcium et de strontium, la plus grande partie du métalloïde engagé dans la combinaison cacodylique est volatilisée au cours de la chauffe.

Pour terminer cette étude, nous donnerons quelques indications sur la stabilité du cacodylate de baryum et de ses solutions aqueuses à la température ordinaire.

Le sel à 9 molécules d'eau, maintenu dans un récipient bouché, reste parfaitement stable. A l'air, il est légèrement efflorescent et s'altère assez rapidement par suite d'une carbonatation due au gaz carbonique de l'atmosphère. Dans des conditions analogues ses solutions aqueuses concentrées laissent déposer un précipité blanc de carbonate de baryum. De même que pour les deux autres cacodylates alcalino-terreux, il est donc indispensable d'effectuer la préparation de ce sel, autant que possible à l'abri de l'air.

Enfin, le cacodylate de baryum en solution, traité par un courant d'acide sulfhydrique, donne avec ce composé une combinaison qu'il est possible d'isoler par concentration dans le vide de la liqueur obtenue. Le produit cristallisé, ainsi préparé, est vraisemblablement un thiocacodylate de baryum.

En résumé : 1° le cacodylate de baryum qui cristallisé de sa solution saturée à la température ordinaire est le sel à 9 molécules d'eau; 2° l'étude de sa solubilité dans l'eau entre 0° et 100° nous a montré que sur le dia-

gramme la représentant, figurent deux points singuliers pour les températures de 53° et 72°. Les trois branches de courbe ainsi tracées correspondent à la solubilité de trois hydrates définis qui ont été isolés. Ceux-ci renferment respectivement neuf, trois et une molécule d'eau; 3° la déshydratation du sel à 9 molécules d'eau poursuivie, soit à la température ordinaire en présence d'acide sulfurique à diverses concentrations, soit par intervention d'une élévation modérée de la température, nous a permis également de caractériser les différents états d'hydratation du sel et d'isoler en outre le cacodylate anhydre; 4° sous l'action de la chaleur, le sel anhydre subit un début de décomposition vers la température de 250°; 5° enfin, au contact de l'air, le sel cristallisé en solution subit une altération assez rapide due à une carbonatation.

CHAPITRE III

Recherches cristallographiques sur les cacodylates alcalino-terreux.

Nous avons indiqué, dans le mode de préparation des cacodylates alcalino-terreux, le moyen d'obtenir des cristaux assez gros et aux faces suffisamment nettes pour pouvoir déterminer leur système de cristallisation. Nous allons donc donner successivement pour les cacodylates de calcium, strontium et baryum : les observations goniométriques, la recherche du système cristallin avec les calculs cristallographiques, puis les calculs des paramètres du réseau primitif et enfin quelques propriétés optiques.

I. — Cacodylate de calcium.

Le cacodylate de calcium cristallise toujours sous la forme d'un prisme à 6 pans, terminé par des pointements à une ou deux faces, qui sont obliques par rapport à l'axe du prisme (Planche I).

Les cristaux, sur lesquels nous avons opéré les mesures, ont la forme d'aiguilles allongées de 1 à 2 centimètres de longueur sur 2 à 4 millimètres de largeur.

On peut noter provisoirement les faces observées, et dresser un tableau des mesures effectuées au goniomètre.

Cacodylate de Calcium

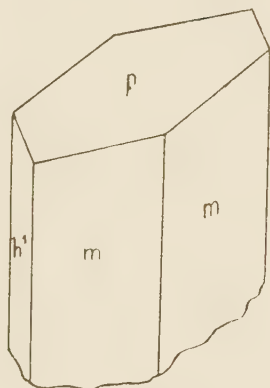


fig 1

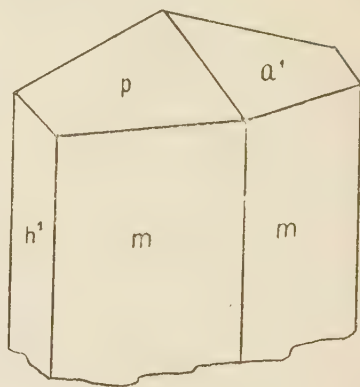
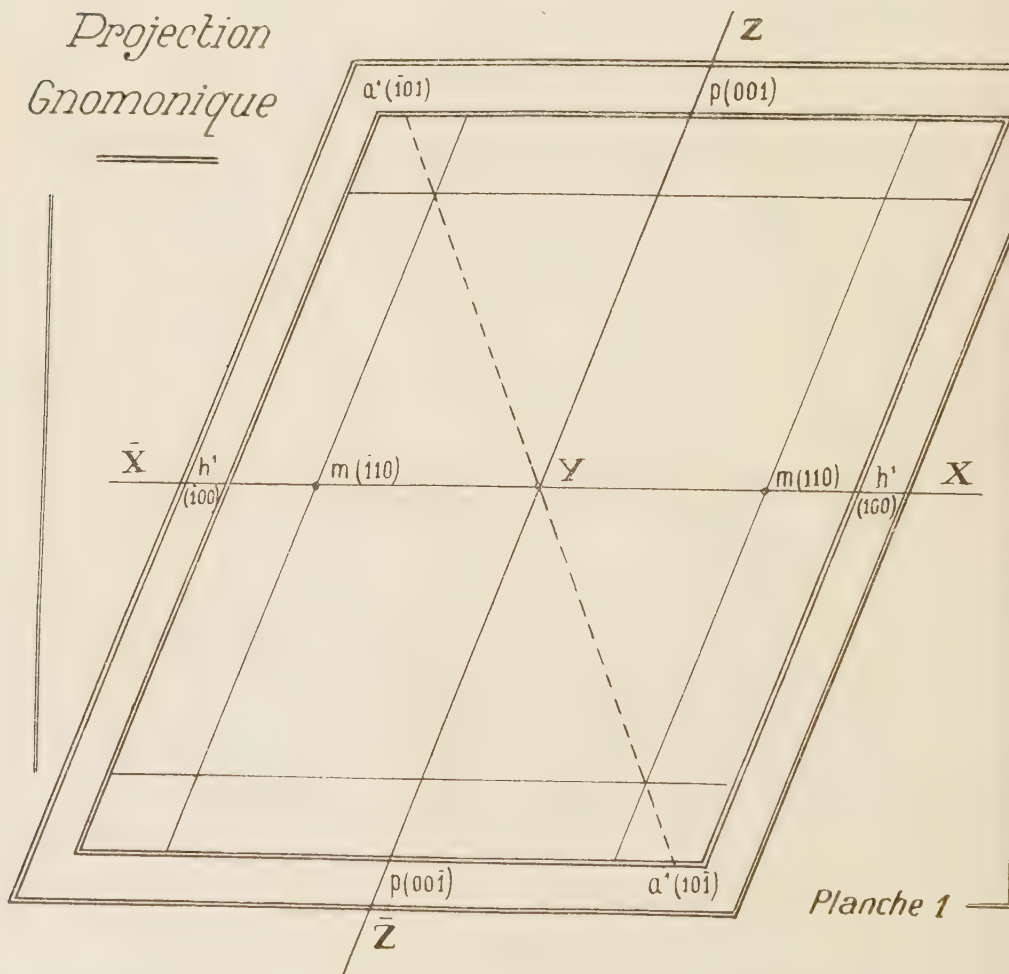


fig 2

Projection Gnomonique



a) *Observations goniométriques :*

	Angles observés	Angles vrais
m m sur h^1	144°30	35°30
m m sur g^1	35°30	144°30
ph ¹ (antérieur).....	68°15	111°45
p a ¹	42°15	137°45
a ¹ h ¹	69°30	110°30
ph ¹ (postérieur).....	111°45	68°15

b) *Recherche du système cristallin :*

A l'aide de ces éléments on peut établir deux sections :

La première normale à m h¹ ;

La deuxième normale à ph¹.

1° Section normale à mh¹ (Fig. 4).

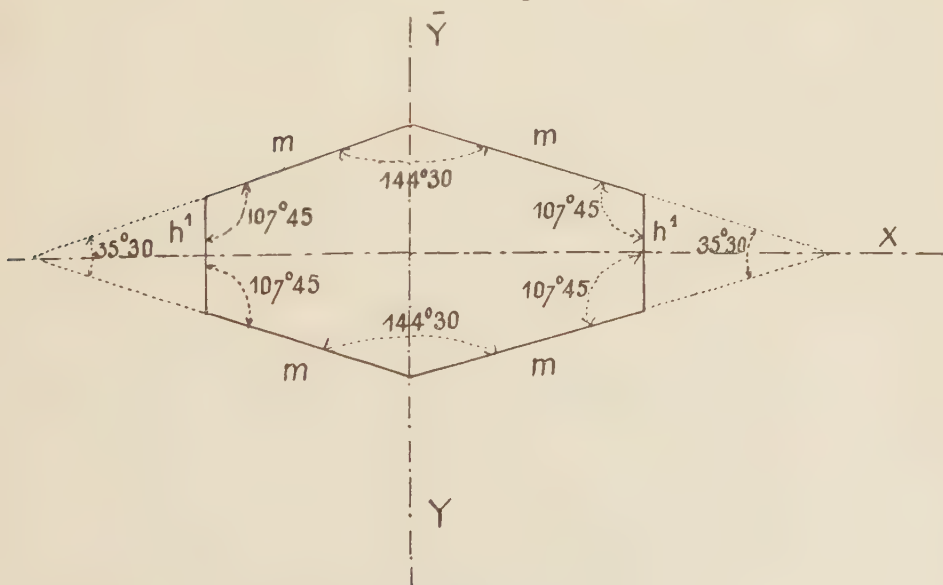


fig: 4

2° Section normale à ph^1 (Fig. 5).

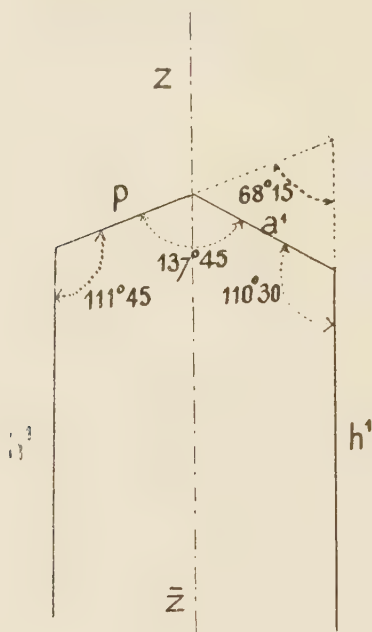


fig: 5

L'examen de ces deux sections montre :

- 1° Que les cristaux ne peuvent être rapportés à la symétrie hexagonale, puisque les angles du polygone ne sont pas égaux.
- 2° Qu'ils ne peuvent non plus être rapportés à la symétrie rhombique puisque le plan P, qui peut exister seul aux pointements, n'est pas normal à h^1 .
- 3° Que les cristaux n'admettent que trois éléments de symétrie :
 - a) Un plan P dont la trace passe par $\bar{X}X$ de la section transversale.

β) Un axe L^2 représenté par $Y\bar{Y}$ dans la section transversale.

γ) Un centre C à l'intersection du plan P et de l'axe L^2 .

Donc les cristaux appartiennent au système monoclinique.

c) *Calculs cristallographiques :*

On remarquera immédiatement que trois formes existent dans la zone du plan de symétrie, savoir : p, h^1 , a^1 .

On peut donc à l'aide des formules suivantes, calculer les paramètres polaires :

$$\alpha = \operatorname{tg} m Y$$

$$\alpha = 0,3201$$

puis on a :

$$\frac{\gamma}{\sin a^1 X} = \frac{\alpha}{\sin a^1 Z}$$

d'où :

$$\gamma = \frac{\alpha \sin a^1 X}{\sin a^1 Z}$$

$$\gamma = 0,4459$$

L'angle des axes du réseau polaire est obtenu directement si l'on remarque que :

$$Z X = p h^1 = 68^\circ 15'$$

On a ensuite pour l'angle des axes du réseau primitif :

$$x z = 180^\circ - 68^\circ 15' = 111^\circ 45'$$

Calcul des paramètres du réseau primitif :

1° Calcul de $\frac{a}{b}$:

La formule générale $\frac{a}{b} = \frac{1}{\alpha} \sin YZ \operatorname{cosec} ZX$

devient ici $\frac{a}{b} = \frac{1}{\alpha} \operatorname{cosec} ZX$,

d'où $\frac{a}{b} = 3,363$.

2° Calcul de $\frac{c}{b}$:

La formule générale $\frac{c}{b} = \frac{1}{\gamma} \sin XY \operatorname{cosec} ZX$

$\frac{c}{b} = \frac{1}{\gamma} \operatorname{cosec} ZX$,

d'où $\frac{c}{b} = 2,414$.

On a donc $a : b : c = 3,363 : 1 : 2,414$.

Les calculs étant effectués, on peut établir la projection gnomonique du cristal étudié qui est représentée ci-dessus (Planche I).

Les calculs inverses ont été faits pour permettre la vérification des notations attribuées arbitrairement aux faces. On peut résumer dans le tableau ci-dessous les résultats des observations goniométriques (effectuées au goniomètre de Wollaston) et des calculs inverses.

Toutes les mesures goniométriques ayant été utilisées dans les calculs directs, les calculs inverses ne présentent pas de différences appréciables.

Toutes les notations attribuées aux faces peuvent être maintenues.

Les faces en zone sont réunies par un trait.

ANGLES

	Mesurés	Calculés
m m (sur h ¹)	35°30	35°30
m m (sur g ¹)	144°30	144°30
m h ¹	107°45	107°45
p h ¹ (ant.)	111°45	111°45
p a ¹	137°45	137°40
a ¹ h ¹	110°30	110°30
^ε p h ¹ (post.)	68°15	68°15

d) *Propriétés optiques.*

1° Lumière polarisée parallèle :

L'extinction est parallèle à l'allongement du prisme.

2° Lumière polarisée convergente :

On observe en lumière polarisée convergente des branches d'hyperbole qui confirment l'attribution des cristaux de cacodylate de calcium à un système biaxe.

L'interposition d'un mica quart d'onde permet de déterminer le signe de l'allongement du prisme : il est positif.

Les indices de réfraction qu'on peut déterminer facilement par le procédé de la platine chauffante de Gaubert (17), n'ont pu être observés à cause de la grande solubilité des cristaux.

De même la biréfringence n'a pu être déterminée car

les petits cristaux ne présentent pas de faces assez planes et par conséquent pas de teintes de polarisation assez étendues pour permettre de déterminer la différence de phase au compensateur de Berek.

En résumé, les recherches effectuées au goniomètre, les calculs cristallographiques et les propriétés optiques, nous ont permis de conclure que le cacodylate de calcium bien que n'ayant pas la forme type appartient au système monoclinique. En effet, les cristaux ont la forme d'un prisme allongé, présentant latéralement des faces m du prisme primitif combinées à des faces h^1 résultant de troncutures sur l'arête h et ces prismes sont terminés soit par des faces p soit par des combinaisons de p avec des faces a^1 résultant d'une troncuture sur l'angle a .

II. — Cacodylate de strontium.

Les cristaux du cacodylate de strontium sont constitués par des lamelles et des empilements de lamelles ayant la forme d'un hexagone irrégulier; nous avons pu en obtenir qui ont jusqu'à 1 cm. 1/2 de longueur sur 1 cm. de largeur (Planche II).

Les angles ont été mesurés au goniomètre de Wollaston.

a) *Observations goniométriques.*

Une partie des faces a été notée provisoirement en prenant pour face m la plus développée du biseau.

Une face inconnue, faisant partie de la zone $p\ m\ a$ été notée provisoirement x .

Cacodylate de Strontium

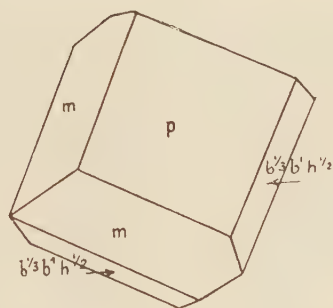


fig 1

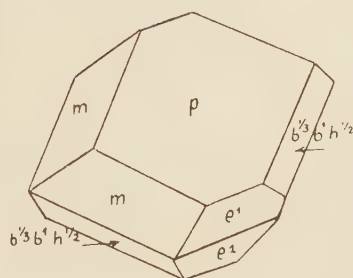
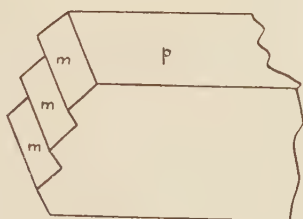
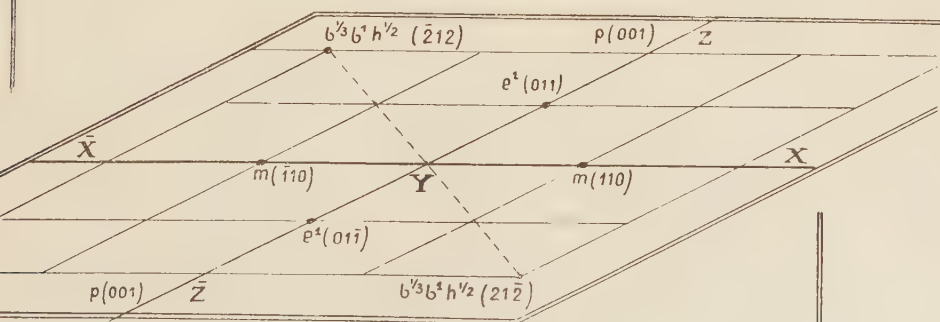


fig 2



Mâcle par empilement
des lamelles suivant
 $p(001)$

*Projection
Gnomonique*



Ceci posé, voici les résultats des mesures :

	ANGLES	
	Mesurés	Vrais
p m	45°	135°
p x	35°10	144°50
m m	76°30	103°30
x x	71°	109°
p e ¹	45°30	134°30
e ¹ e ¹ (adj.)	89°	91°
m x	100°	80°

b) *Recherche du système cristallin.*

L'examen des angles montre immédiatement que les cristaux ne sauraient être attribués à la symétrie hexagonale, bien qu'ils se présentent parfois en minces tablettes à 6 pans, puisque le biseau p m x n'est pas symétrique par rapport à un plan parallèle à la base. On rencontre du reste quelques exemplaires à contour losangique.

De même la symétrie rhombique ne saurait être retenue, puisque les faces m sont inclinées par rapport à P.

Un examen détaillé des cristaux et des valeurs des angles montre que seule la *symétrie monoclinique* leur convient, car on ne peut leur attribuer que :

1° Un axe L², passant par la bissectrice du dièdre des deux faces e¹ e¹.

2° Un plan P, bissecteur du dièdre formé par deux faces m m ainsi que par les deux faces x x.

3° Un centre C situé à la rencontre du plan P et de l'axe L².

c) *Calculs cristallographiques.*

On peut remarquer qu'une forme existe dans la zone du plan de symétrie.

Cette forme a été appelée p.

On prendra ensuite une deuxième forme simple, dont la zone ne se confonde pas avec celle de la première, cette forme a été appelée m.

Calcul de l'angle des axes du réseau polaire :

Dans le triangle rectilatère p Y m, on aura :

$$\cos m Z = \sin m Y \cdot \cos ZX$$

$$\text{d'où : } \cos ZX = \frac{\cos m Z}{\sin m Y}$$

$$\cos ZX = \frac{\cos 45^\circ}{\sin 51^\circ 45'}$$

$$ZX = 25^\circ 47'$$

Calcul des paramètres polaires :

$$\text{On a : } \alpha = \operatorname{tg} m Y$$

$$\alpha = \operatorname{tg} 51^\circ 45'$$

$$\alpha = 1,2685$$

$$\text{On a aussi : } \gamma = \operatorname{tg} e^1 Y$$

$$\gamma = \operatorname{tg} 44^\circ 30'$$

$$\gamma = 0,9827$$

Forme primitive :

$$x z = 180^\circ - X Z = 180^\circ - 25^\circ 47' = 154^\circ 13'$$

Calcul des paramètres du réseau primitif :

La formule générale :

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{\alpha} \sin Z Y \operatorname{cosec} Z X$$

devient ici :

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{\alpha} \operatorname{cosec} Z X$$

$$\frac{a}{b} = 1,813$$

Pour le deuxième rapport on à la formule générale :

$$\frac{c}{b} = \frac{1}{\gamma} \sin XY \operatorname{cosec} ZX$$

qui devient ici :

$$\frac{c}{b} = \frac{1}{\gamma} \operatorname{cosec} Z X$$

$$\frac{c}{b} = 2,335$$

On aura donc comme paramètres du réseau primitif :

$$a : b : c = 1,813 : 1 : 2,335.$$

Calcul des notations de la face (x) en zone p. m. :

On a un triangle sphérique m y (x) dans lequel on connaît les 3 côtés, il faut calculer l'angle m Y (x). — On a alors la formule :

$$\sin 1/2 m Y (x) = \frac{\sin (P - x Y) \sin (P - m Y)}{\sin x Y \sin m Y}$$

$$\text{d'où l'on tire : } m Y x = 146^{\circ}30'$$

Calcul des rapports :

$$1^{\circ} \text{ Calcul de } \frac{p}{q}.$$

Ce rapport est donné par la formule

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{\alpha} \sin m Y X \frac{\lg x Y}{\sin z X}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{p}{q} = 2,1$$

2° Calcul de $\frac{r}{q}$.

Ce rapport est donné par la formule :

$$\frac{r}{q} = \frac{1}{\gamma} \sin [zX - m Y (x)] \frac{\lg x Y}{\sin Z X}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{r}{q} = 1,9.$$

On voit que les deux rapports obtenus sont très voisins du chiffre 2, il faut certainement attribuer la différence enregistrée à la faible largeur des faces et surtout à leur légère incurvation qui rend difficile les mesures au goniomètre à réflexion.

Si donc on prend :

$$\frac{p}{q} = 2 \quad \frac{r}{q} = 2$$

on a : $p = 2 q$ et $r = 2 q$

donc $p : q : r = 2. 1. 2.$

Cette face 2.1.2. correspond bien dans l'atlas de Mallard (18) à une forme de la zone p. m. b. avec une notation $b^{1/2} b^1 h^{1/2} (2, 1, 2)$ de Michel Levy; la face notée provisoirement x est donc : $b^{1/2} b^1 h^{1/2} (2. 1. 2.)$.

On peut maintenant établir la projection gnomonique du cristal qui est figurée plus haut (Planche II).

d) *Cristaux maclés.*

On observe une macle par empilement des lamelles suivant le clivage p (0. 0. 1.) cette macle est caractérisée par l'existence sur les arêtes, d'une série de gouttières à côtés inégaux, la face m (1. 1. 0.) étant toujours plus développée que $b^{\frac{1}{2}} b^1 h^{\frac{1}{2}}$ (2. 1. 2.).

e) *Propriétés optiques.*

1° Etude en lumière polarisée parallèle :

Extinction suivant la bissectrice des faces m m.

Une valeur de la biréfringence (probablement $n_m - n_p$), a pu être déterminée, en mesurant au compensateur de Berek la différence de phase et à l'aide de la vis micrométrique du microscope, l'épaisseur de la lamelle.

$$\text{On a : } n_m - n_p = \frac{d}{e}$$
$$n_m - n_p = \frac{0 \text{ mm. } 0007}{0,312} = 0,002$$

2° Examen en lumière polarisée convergente :

L'examen en lumière polarisée convergente fait apparaître des branches d'hyperbole, ce qui confirme l'attribution des cristaux à un système biaxe.

Lorsque le cristal est à sa position d'extinction les deux systèmes d'hyperboles donnent naissance à une croix noire, donc : le plan des axes optiques est parallèle à la section principale de l'un des nicols.

De toutes les observations faites au goniomètre, des calculs cristallographiques et des propriétés optiques étudiées, il ressort que le cacodylate de strontium, de même que le cacodylate de calcium quoique différent quelque peu du cristal type, appartient aussi au système monoclinique. Ses cristaux sont constitués par des combinaisons des faces, p , m , $b^{\frac{1}{2}}b^1h^{\frac{1}{2}}$, ou par des faces p , m , $b^{\frac{1}{2}}b^1h^{\frac{1}{2}}$, e^1 ; de plus, il présente souvent des macles par empilement des lamelles suivant p .

III. — Cacodylate de baryum.

Le cacodylate de baryum cristallise en aiguilles allongées; certaines ont plus de 2 centimètres de longueur et 2 à 4 millimètres de largeur.

Les cristaux ont la forme d'un prisme à six pans. On observe rarement des prismes à quatre pans; les pointements sont assez variables, mais ordinairement composés de deux faces formant un angle obtus. Ces faces peuvent être modifiées par deux troncatures, inversement inclinées sur leur arête d'intersection ou par une troncature longitudinale sur l'arête d'intersection du pointement et du prisme (Planche III).

a) *Observations goniométriques.*

Si l'on dresse un tableau des mesures effectuées au goniomètre de Wollaston, on a :

Cacodylate de Baryum

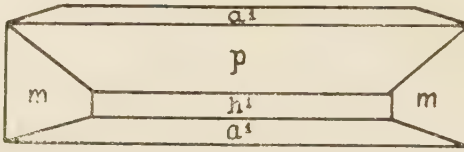


fig 1

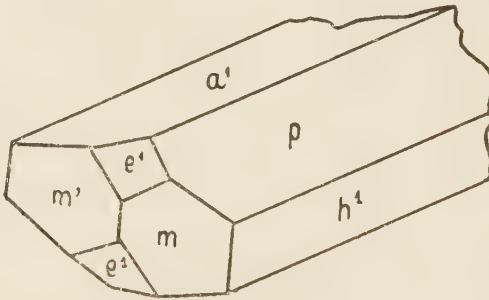
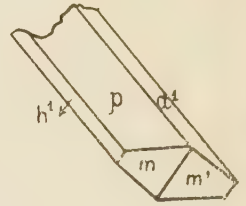


fig.3

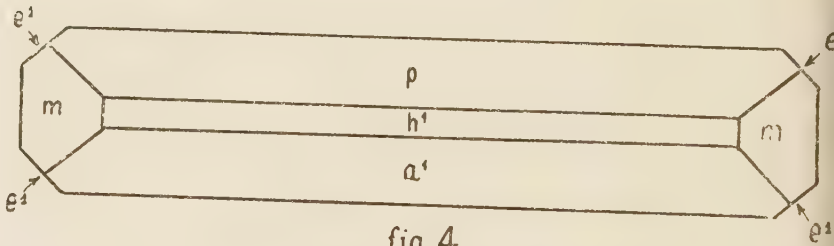


fig.4

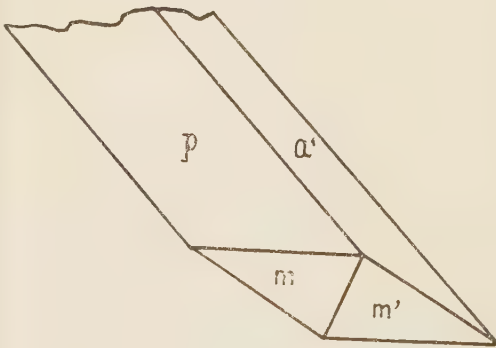


fig. 5

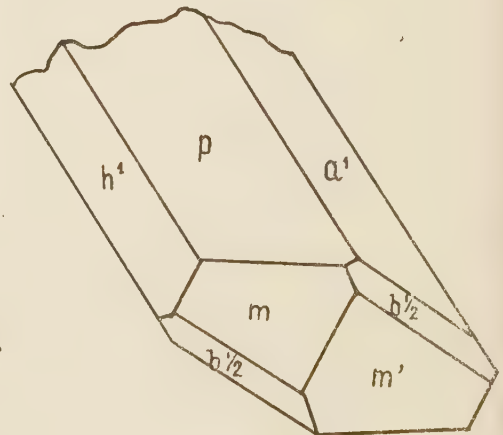


fig.6

	Angles observés.	Angles vrais.
m m (sur h ¹).....	113°	67°
m m (sur g ¹).....	67°	113°
h ¹ p	73°45	106°15
h ¹ m	56°30	123°30
pa ¹	59°30	120°30
a ¹ h ¹	46°45	133°15
pe ¹	52°	128°
e ¹ e ¹ (adj.)	76°	104°
e ¹ e ¹ (sur p).....	104°	76°

Si maintenant à l'aide de ces résultats on établit une coupe transversale au prisme, on a la figure suivante (Figure 6).

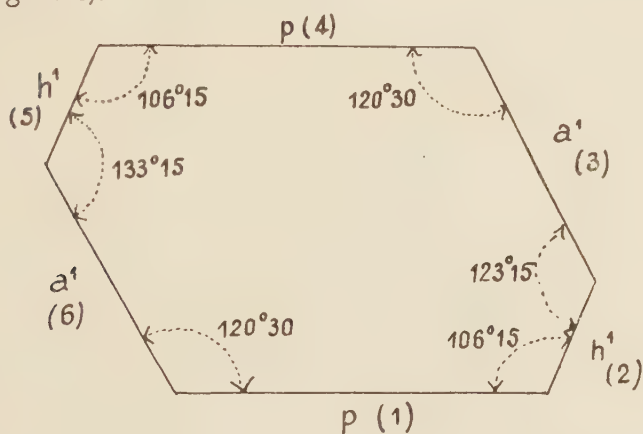
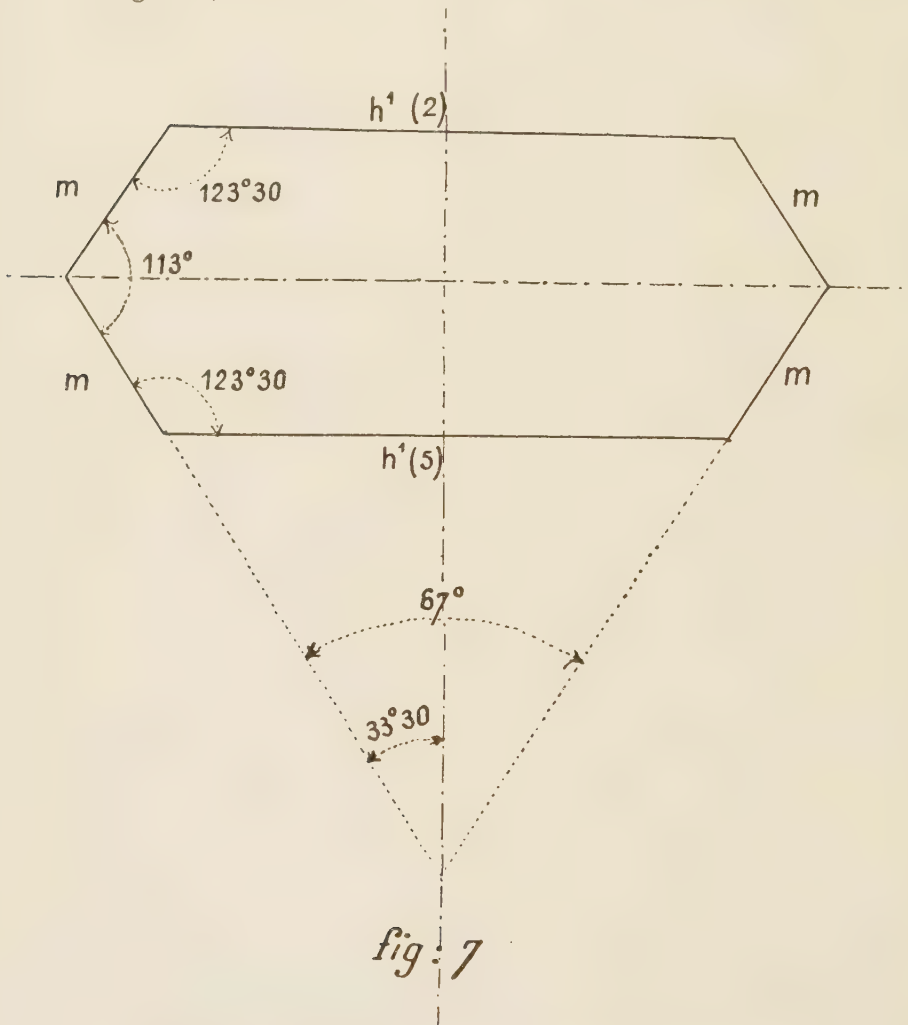


fig : 6

On remarque que dans ce polygone, les angles opposés sont égaux, donc symétriques par rapport à un centre ou à un axe d'ordre deux.

Lire 133°15 et non 123°15 fig. 6 à droite.

En établissant une autre coupe, suivant un plan horizontal, normal au plan de la figure précédente, on aura (Figure 7) :



un hexagone irrégulier qui pourra admettre comme éléments de symétrie un plan normal à h^1 et à un axe binaire perpendiculaire à ce plan.

Enfin, une troisième coupe verticale et perpendiculaire au plan de la première figure ci-dessus peut être établie (Figure 8).

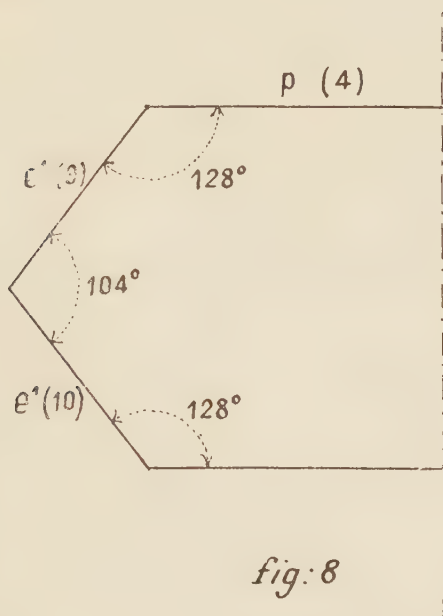


fig: 8

b) Recherche du système cristallin.

On voit donc que les seuls éléments de symétrie que l'on puisse assigner aux cristaux, sont :

- 1° Un axe L^2 .
- 2° Un centre C .
- 3° Un plan P perpendiculaire à l'axe L^2 et passant par le centre C .

Le plan P est celui du premier croquis, et l'axe L^2 est la bissectrice des faces $m m$ et $e^1 e^1$.

Les cristaux sont donc monocliniques.

c) *Calculs cristallographiques.*

On remarquera que trois formes existent dans la zone du plan de symétrie :

$p h^1 a^1$, ce qui simplifie beaucoup les calculs.

Pour les angles des axes du réseau polaire, on a directement $ph^1 = ZX = 73^\circ 45$.

On peut donc calculer les paramètres polaires :

$$m m = 113^\circ \text{ d'où } mY = 1/2 (180^\circ - 113^\circ) = 33^\circ 30$$

$$\alpha = \operatorname{tg} mY$$

$$\text{d'où } \alpha = 0,6619$$

On a ensuite :

$$e^1 e^1 = 104^\circ \quad e^1 y = \frac{180^\circ - 104^\circ}{2} = 38^\circ$$

$$\text{d'où } \gamma = \operatorname{tg} e^1 Y$$

$$\text{d'où } \gamma = 0,7813$$

Angles des axes du réseau primitif :

$$x z = 180^\circ - Z X = 106^\circ 15$$

Calcul des paramètres du réseau primitif :

De la formule générale :

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{\alpha} \sin Y Z \operatorname{cosec} Z X$$

on tire ici :

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{\alpha} \operatorname{cosec} Z X.$$

$$\frac{a}{b} = \frac{\operatorname{cosec} 73^\circ 45}{0,6619} = 1,5737$$

Ensuite :

$$\frac{c}{b} = \frac{1}{\gamma} \sin X Y \operatorname{cosec} Z X$$

d'où :

$$\frac{c}{b} = \frac{1}{\gamma} \operatorname{cosec} Z X$$

$$\frac{c}{b} = \frac{\operatorname{cosec} 73^{\circ}45'}{0,7813} = 1,3332$$

On aura donc : $a : b : c = 1,5737 : 1 : 1,3332$.

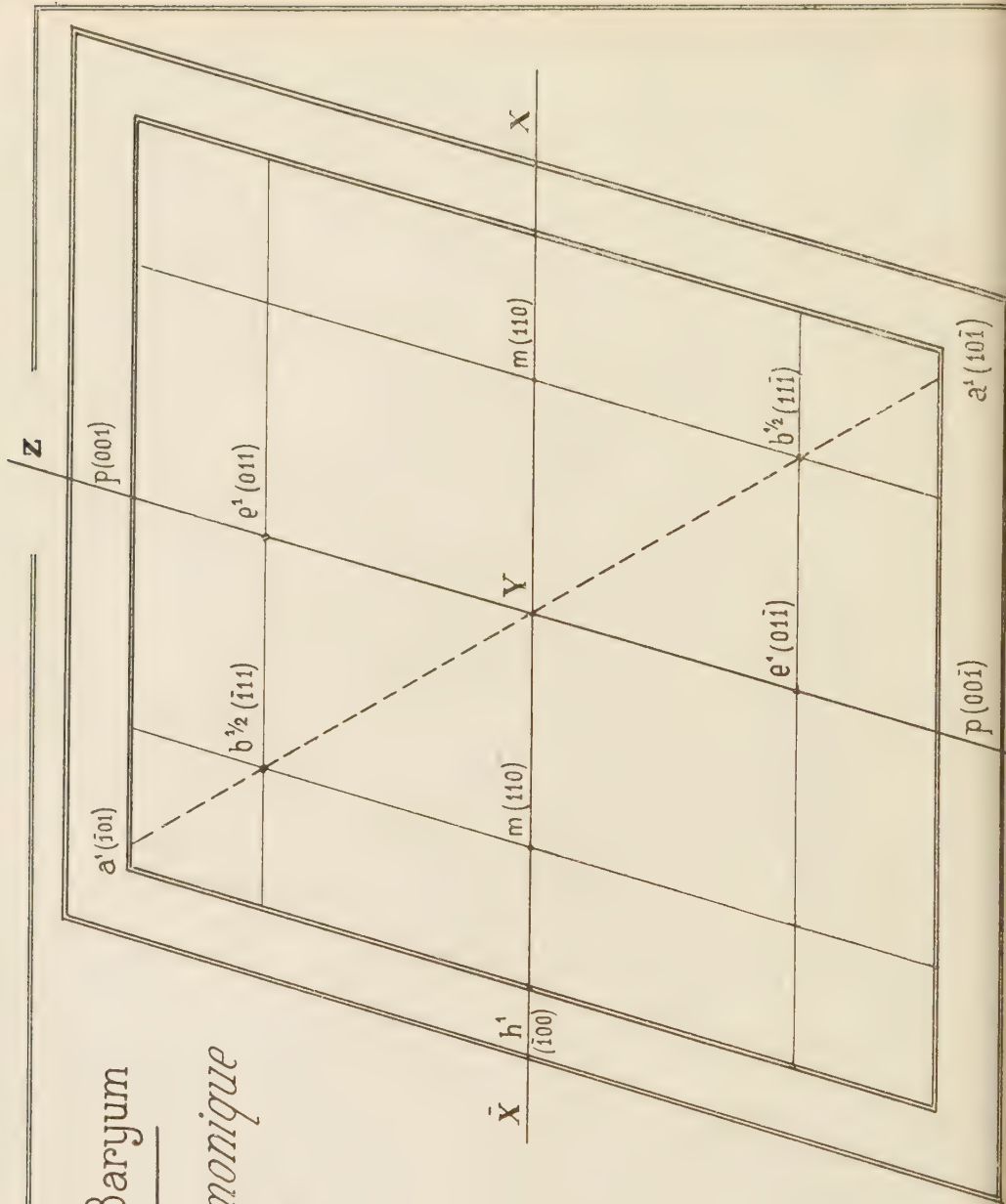
Les calculs étant effectués on peut établir la projection gnomonique figurée ci-après (Planche IV).

Les calculs inverses ont été établis pour permettre la vérification des notations attribuées aux faces; on peut résumer dans le tableau ci-dessous les résultats des observations goniométriques (effectuées au goniomètre de Wollaston) et des calculs inverses. On voit que les différences, lorsqu'elles existent sont très acceptables et que toutes les notations attribuées aux faces peuvent être maintenues.

Les faces en zone sont réunies par un trait.

ANGLES		
	Mesurés	Vrais
m m (sur h ¹)	67°	67°
m m (adj.)	113°	113°
m h ¹	123°30	123°30
h ¹ p	106°15	106°15
p a ¹	120°30	120°10
a ¹ h ¹	133°15	133°30
p e ¹	128°	128°
e ¹ e ¹ (adj.)	104°	104°
e ¹ e ¹ (sur p.).....	76°	76°

Cacodylate de Baryum
Projection Gnomonique



d) *Propriétés optiques.*

Etude en lumière polarisée parallèle :

L'extinction entre nicols croisés à lieu suivant l'allongement.

L'interposition d'une lame de quartz teinte sensible montre que l'allongement est positif.

Etude en lumière polarisée convergente :

On observe des branches d'hyperbole, ce qui confirme l'attribution des cristaux à un système biaxe.

La grande solubilité des cristaux n'a pas permis de mesurer les indices de réfraction.

En résumé nous pouvons constater que le cacodylate de baryum, de même que les deux autres, précédemment étudiés, cristallise dans le système monoclinique, mais de même que ceux cités précédemment, il diffère quelque peu de la forme primitive. En effet, il est constitué par un prisme présentant plusieurs combinaisons de faces suivant m , p , a^1 , h^1 , ou m , p , a^1 , h^1 , e^1 , quelquefois encore suivant m , a^1 , p , et enfin une autre suivant p , m , a^1 , h^1 , $b^{\frac{1}{2}}$.

Les principales propriétés cristallographiques des cacodylates alcalino-terreux sont résumées dans le tableau suivant (Tableau XXVIII).

TABLEAU XXVIII.

	Système cristallin	Formes observées	Mâcles	Clivages	Propriétés optiques	
					Lumière polarisée parallèle	Lumière polarisée convergente
Cacodylate de Calcium	Monoclinique	m, h', p. m, h', p, a'.	néant	néant	Extinction parallèle à l'allongement du prisme	Branches d'hyperbole montrant que le système est biaxe
Cacodylate de Strontium	Monoclinique	p, m, b ^{1/3} b' h' ^{2/3} . p, m, e', b ^{1/3} b' h' ^{2/3} .	par empilement suivant p	suivant p	Extinction suivant la bissectrice des faces m m.	Branches d'hyperbole montrant que le système est biaxe
Cacodylate de Baryum	Monoclinique	p, a', m, h'. p, a', e', m, h'. p, a', m. p, a', m, b' ^{1/2} .	néant	néant	Extinction suivant l'allongement du prisme	Branches d'hyperbole montrant que le système est biaxe

L'étude cristallographique nous a permis de constater que les cacodylates de calcium, strontium, baryum, bien qu'ayant des formes de cristallisation différentes, appartiennent tous les trois au même système cristallin : le système monoclinique.

CONCLUSIONS

De l'ensemble des recherches que nous venons d'exposer, il résulte que :

I. — L'action de l'acide cacodylique en solution aqueuse sur les hydroxydes alcalino-terreux, constitue un mode de préparation pratique des cacodylates correspondants, à l'état de pureté.

Il est nécessaire, toutefois, ainsi que nous l'avons établi, d'employer des solutions salines présentant plutôt une légère réaction acide à la phénolphtaléine et d'effectuer leur concentration, à l'abri de l'air, dans le vide, afin d'éviter toute altération des sels par carbonatation.

II. — Les cacodylates alcalino-terreux obtenus par cristallisation, à la température ordinaire, de leurs solutions saturées, répondent aux formules suivantes :

- 1° Cacodylate de calcium.... $[(CH^3)^2 AsO^2]^2 Ca, 9 (OH^2)$
- 2° Cacodylate de strontium. $[(CH^3)^2 AsO^2]^2 Sr, 13 (OH^2)$
- 3° Cacodylate de baryum.... $[(CH^3)^2 AsO^2]^2 Ba, 9 (OH^2)$

Parmi ces composés, le sel de calcium était le seul connu jusqu'ici.

III. — Les sels ainsi isolés ont fait l'objet d'une étude systématique en vue d'établir leurs principales propriétés, en particulier : leur solubilité, leur stabilité à la

température ordinaire et, sous l'action de la chaleur, leur système de cristallisation.

IV. — La solubilité de ces trois sels dans l'eau entre 0° et 100° est très grande. La détermination de celle-ci a permis de construire pour chacun d'eux les diagrammes correspondants; tous les trois présentent deux points d'inflexion et, par conséquent, trois branches de courbe correspondant à l'existence de ces sels, sous trois états différents que nous avons mis en évidence.

Cacodylate de :	Température des points d'inflexion	État d'hydratation du sel en solution	Température de stabilité des sels en solution
Calcium.....	48°5	9 (OH ²)	0° à 48°5
	64°	1 (OH ²)	> 48°5 à 64°
		anhydre	> 64° à 100°
Strontium....	27°	13 (OH ²)	0° à 27°
	52°	3 (OH ²)	> 27° à 52°
		1 (OH ²)	> 52° à 100°
Baryum.....	53°	9 (OH ²)	0° à 53°
	72°	3 (OH ²)	> 53° à 72°
		1 (OH ²)	> 72° à 100°

Ces cacodylates quel que soit leur degré d'hydratation, ne se dissolvent pratiquement pas à la température ordinaire, dans : l'éther, le chloroforme, l'acétone, le tétrachlorure de carbone, la benzine, le sulfure de carbone. Au contraire, ils sont assez solubles dans les alcools éthylique à 95° et 100° et très solubles dans l'alcool méthylique.

V. — Les cacodylates de strontium à 13 (OH²) et de baryum à 9 (OH²) fondent respectivement dans leur eau de cristallisation aux températures de 27° et 53°.

VI. — Dans le vide sulfurique ou phosphorique, les cacodylates alcalino-terreux hydratés donnent naissance, après quelques jours, aux sels anhydres correspondants.

VII. — L'étude de la déshydratation des cacodylates alcalino-terreux cristallisés, effectuée à 20° et à la pression ordinaire, en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations, a permis d'identifier et de fixer les conditions d'existence et d'obtention des différents hydrates.

Cacodylates de :	Concentration en SO ⁴ H ² %.	État d'hydratation du sel
Calcium	29 à 42 %	9 (OH ²)
	> 50 %	1 (OH ²)
Strontium.....	35 à 42 %	13 (OH ²)
	55 %	3 (OH ²)
	> 70 %	1 (OH ²)
Baryum.....	32 à 42 %	9 (OH ²)
	60 %	3 (OH ²)
	> 70 %	1 (OH ²)

Les cacodylates alcalino-terreux cristallisés à la température ordinaire étant stables dans des atmosphères dont la tension de vapeur est comprise entre 9 et 12 mm. de mercure, il en résulte que leur état d'hydratation vers 18 à 20° ne peut varier que dans de faibles limites.

VIII. — Sous l'influence d'une élévation progressive de la température jusqu'à 100°, les cacodylates alcalino-terreux cristallisés perdent de l'eau et donnent naissance à divers hydrates stables, dans certains intervalles de température, puis finalement aux sels anhydres correspondants.

Cacodylates de :	Température de chauffe	Sel formé
Calcium	40° — 60°	1 (OH ²)
	> 70°	anhydre
Strontium.....	30° — 50°	3 (OH ²)
	60° — 90°	1 (OH ²)
	100°	anhydre
Baryum.....	30° — 50°	3 (OH ²)
	60° — 90°	1 (OH ²)
	100°	anhydre

Pour obtenir des sels non altérés, il y a lieu d'effectuer cette déshydratation sous l'influence de la chaleur en faisant intervenir un courant d'air sec et privé de gaz carbonique.

IX. — Les cacodylates alcalino-terreux, cristallisés ou en solution, sont facilement altérables à l'air par suite d'une carbonatation, due à l'action du gaz carbonique contenu dans l'atmosphère.

Cette observation présente une grande importance dont il y a lieu de tenir compte pour la préparation de ces sels à l'état de pureté et pour leur conservation.

X. — Les solutions aqueuses de cacodylates soumises à l'action de l'hydrogène sulfuré, fixent ce dernier; par

concentration dans le vide, elles laissent cristalliser des composés blancs renfermant du soufre dans leur molécule et constitués vraisemblablement par des thio-cacodylates dont nous nous réservons de poursuivre l'étude ultérieurement.

XI. — Sous l'action de la chaleur, les cacodylates anhydres sont stables jusqu'à une température voisine de 250° . Au-dessus de celle-ci, ils émettent une faible odeur de cacodyle, puis se décomposent nettement et finalement laissent après calcination à l'air, un résidu d'arséniate, d'oxyde et de carbonate alcalino-terreux, la plus grande partie de l'arsenic initial étant volatilisé à l'état de dérivés du cacodyle et d'anhydride arsénieux.

XII. — Dans un dernier chapitre, les propriétés cristallographiques des cacodylates de calcium à 9 (OH^2), de strontium à 13 (OH^2), de baryum à 9 (OH^2) ont été déterminées.

Les formes cristallines de ces trois sels ont été observées; les mesures des angles, les calculs cristallographiques et les propriétés optiques, ont permis de démontrer que ces trois cacodylates hydratés appartiennent au système monoclinique.

VU, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
P. LEBEAU.

VU :
Le Doyen de la Faculté,
PAUL GUÉRIN.

VU et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY.

BIBLIOGRAPHIE

1. Giuseppe SIBONI. — *L'acide cacodylique et ses combinaisons* (Boll. Chim. Farm., t. 41, p. 7 et 73. Année 1902).
2. Angelo AMMONI. — *Préparation du cacodylate de baryum* (Boll. Chim. Farm., t. 44, p. 485. Année 1905).
3. René TIOLLAIS. — *Note sur un procédé de dosage de l'arsenic dans les cacodylates* (Assoc. Franç. p. Avanc. des Sciences, p. 450, Nancy. Année 1931).
4. Dioscoride VITALI. — *Excrétion de l'acide cacodylique et sa recherche dans les cas d'empoisonnement* (Boll. Chim. Farm., t. 40, p. 657-665. Année 1901).
5. Luigi D'EMILIO. — *Arsenic organique en thérapeutique. Acide cacodylique et méthylarsinique et leurs sels* (Boll. Chim. Farm., t. 40, p. 633-639. Année 1901).
6. P. LEBEAU et G. COURTOIS. — *Traité de Pharmacie chimique*, t. 2, p. 597. Année 1929. Masson, éditeurs.

7. L.-C. MAILLARD. — *Dosage de l'arsenic dans les composés volatils du cacodyle* (Bull. Soc. chim., t. 25, p. 192 à 200. Année 1919).
8. L. MATHIEU. — *Bilan d'élimination de l'arsenic par les voies intestinales et urinaires* (C. R. Soc. Biol., t. 87, p. 171. Année 1922).
9. O. J. MOSCOWA et W. TERECHINA. — *Etude du cacodylate de fer et du dosage de l'acide cacodylique* (Arch. der. Pharm., t. 266, p. 599. Année 1928).
10. M. E. RUPP. — *Sur le dosage de quelques médicaments* (Arch. der. Pharm., t. 255, p. 305-308. Année 1917).
11. A. HEFFTER. — *Recherche quantitative de l'acide cacodylique dans l'urine* (Boll. Chim. Farm., t. 40, p. 418. Année 1901).
12. L. DEBOURDAUX. — *Sur l'emploi du persulfate de sodium en analyse* (Bull. Scien. Pharm., t. 23, p. 145 à 155, 191 à 203, 289 à 295. Année 1921).
13. Raoul POGGI et Angelio POLVERINI. — *Sur la détermination du phosphore et de l'arsenic dans les substances organiques* (Atti. R. Accad. dei. Lincei, Roma, 6), t. 4, p. 315-318. Année 1926. Florentz Univ.
14. G. DENIGES. — *Destruction de la molécule cacodylique* (Bull. Soc. Chim., t. 25, p. 952. Année 1901. — *Traité de chimie analytique*. Année 1931. Maloine, éditeurs).
15. H. IMBERT et A. ASTRUC. — *Essai et titrage des cacodylates* (J. P. C., t. 10, p. 392. Année 1899).

16. G. DENIGES. — *Traité de chimie analytique*, t. I, p. 738. Année 1931. Maloine, éditeurs.
 17. BERTHELOT et ORCEL. — *Les Minerais*, Paris. Année 1930. Baillièrè, éditeurs.
 18. MALLARD. — *Atlas du traité de cristallographie*, planche V, p. 217 bis. Année 1885.
-

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	9

CHAPITRE PREMIER

Exposé des méthodes de dosage utilisées.....	15
--	----

CHAPITRE II

I. — Cacodylate de calcium :

A. — Préparation.....	23
B. — Propriétés. {	
Solubilité.....	28
Déshydratation.....	33
Décomposition par la chaleur	51

II. — Cacodylate de strontium :

A. — Préparation.....	56
B. — Propriétés. {	
Solubilité.....	60
Fusion aqueuse.....	63
Déshydratation.....	64
Décomposition par la chaleur	75

	PAGES
III. — Cacodylate de baryum :	
A. — Préparation.....	80
B. — Propriétés. {	
Solubilité.....	83
Fusion aqueuse.....	88
Déshydratation.....	88
Décomposition par la	
chaleur.....	99

CHAPITRE III

Recherches cristallographiques sur les cacodylates alcalino-terreux :

Cacodylate de calcium.....	103
Cacodylate de strontium.....	110
Cacodylate de baryum.....	117
CONCLUSIONS	127
BIBLIOGRAPHIE	133

